

миния и латуни. Для отношения критических диаметров имеем следующую оценку:

$$\frac{d_{кр}^{св}}{d_{кр}^{об}} = 8,1 \div 6.$$

Таким образом, заключение ВВ в оболочку, менее сжимаемую, чем ВВ, приводит к уменьшению величины $d_{кр}$ примерно на один порядок, что качественно соответствует известным экспериментальным результатам [12].

В случае оболочки с более высокой сжимаемостью, чем сжимаемость ВВ, $\varphi_{ст} = \varphi_*$, следовательно, наличие такой оболочки не приводит к заметному уменьшению критического диаметра.

Остановимся на ограничениях развитого подхода. При анализе влияния оболочки предполагалось, что оболочка имеет достаточную толщину, такую, что волна разрежения, распространяющаяся в оболочке после выхода ударной волны на свободную поверхность, не попадает в зону реакции. Для достаточно тонких оболочек волна разрежения будет попадать в зону реакции и способствовать срыву реакции. Поэтому величина критического диаметра с уменьшением толщины оболочки будет возрастать.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Дремин, С. Д. Савров и др. Детонационные волны в конденсированных средах. М.: Наука, 1970.
2. К. М. Михайлюк, В. С. Трофимов. ФГВ, 1977, 13, 4, 606.
3. Р. Курант, К. Фридрихс. Сверхзвуковое течение и ударные волны. М.: ИЛ, 1950.
4. М. А. Cook. The Science of High Explosives. London, 1958.
5. И. Ф. Кобылкин, В. С. Соловьев, М. М. Бойко. Связь кривизны фронта детонационной волны с пределами распространения стационарной детонации в конденсированных ВВ. Деп. в ВИНТИ № 679—81 от 2.II.1981 г.
6. Г. И. Канель, Т. Н. Фортова, К. К. Шкадинский, В. Е. Фортов.— В кн.: Детонация. Черноголовка, 1977.
7. J. E. Kennedy, J. W. Nunziato. J. Mech. Solids, 1976, 24, 2/3, 107.
8. A. W. Campbell, R. Engelke. 6-th Symp. (Intern.) on deton. USA — 1976.
9. И. Ф. Кобылкин, В. С. Соловьев, М. М. Бойко. Влияние оболочки на предел распространения стационарной детонации в конденсированных ВВ. Деп. в ВИНТИ, № 3280—81 от 2.VII.81 г.
10. Ю. М. Балинец, И. А. Карпухин. ФГВ, 1981, 17, 1, 103.
11. Ф. А. Баум, Л. П. Орленко, К. П. Станюкович и др. Физика взрыва. М.: Наука, 1975.
12. Р. Х. Курбангалина, Л. И. Патронова. ФГВ, 1976, 12, 4, 643.

УДК 662.215.2+534.222.2

ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ БЫСТРЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СМЕСЯХ ОКИСЛИТЕЛЬ — ГОРЮЧЕЕ

И. А. Карпухин, Л. Н. Акимова

(Москва)

Очаговый характер инициирования быстрых химических реакций во взрывчатых системах (ВС) является одной из основных общих черт этого процесса как при механических, так и при ударно-волновых воздействиях. В обоих рассматриваемых случаях реакция в очаге протекает за столь короткие времена, что условия воспламенения в очаге можно отождествить с адиабатическими. Адиабатические периоды индукции воспламенения ВС в очагах при ударно-волновом инициировании по оценкам работ [1, 2] составляют 10^{-6} — 10^{-7} с, а при механическом ударе — 10^{-5} с [3]. Времена химической реакции ВС в детонационной волне в критических условиях лежат в этих же пределах.

На условия инициирования физически и химически неоднородных ВС сильное влияние оказывают процессы воспламенения зерен с поверх-

ности адиабатически сжатыми газовыми включениями, диффузионного перемешивания продуктов реакции разложения компонентов смеси и их химического взаимодействия. Естественно, что плотность заряда при прочих равных условиях может играть решающую роль в протекании этих процессов, а следовательно, влиять на характер возбуждения и развитие «горячих точек». Это обстоятельство, безусловно затрудняет сопоставление условий инициирования при разных видах воздействия на ВС.

Как показано в работах [4, 5], образование очагов реакции при ударе в смесях окислитель — горючее происходит в процессе прочностного разрушения заряда как целого, аналогично твердым ВВ [6], на контактных поверхностях трения при достижении определенной величины давления в образце — критического напряжения инициирования $\bar{p}_{кр}$. Существенным моментом в исследовании условий инициирования ВС при ударе и экспериментальном определении величины $\bar{p}_{кр}$ (среднего критического напряжения) является то, что опыты проводятся на зарядах, предварительно запрессованных до плотностей, близких к максимальной, а инициирование и развитие очагов реакции происходит в момент прочностного разрушения заряда ВС.

Величина $\bar{p}_{кр}$ служит характеристикой процесса инициирования ВС аналогично критическому давлению инициирования в ударной волне — чем ниже значение $\bar{p}_{кр}$, тем легче происходит образование эффективных очагов быстрых химических реакций. Величина $\bar{p}_{кр}$ в обоих упомянутых случаях зависит от размеров заряда, его плотности, дисперсности и реакционной способности компонентов и условий воздействия.

В работе [4] указывалось, что на смесях ПХА + ПММА одинакового состава величина $\bar{p}_{кр}$ инициирования при ударе значительно меньше для смесей с крупным ПХА, чем с мелким. Это связано с различной реакционной способностью крупных и мелких кристаллов ПХА. Реакционная способность твердых кристаллических веществ зависит от состояния кристаллической решетки и поверхности кристалла.

Крупные кристаллы окислителя по отношению к мелким и особенно ультрадисперсным обладают большей общей дефектностью, макродефектами поверхности (трещины, царапины и т. д.) и меньшей механической прочностью (масштабный эффект) [7], что приводит к их разрушению при механических воздействиях. Степень дефектности кристаллов ПХА можно оценить по глубине разложения вещества на низкотемпературной стадии η методом ДТА. Большая глубина разложения η соответствует большей общей дефектности кристалла, но не позволяет оценить вклад в эту величину поверхностных дефектов, играющих особо важную роль в процессах инициирования и химического взаимодействия компонентов. Роль поверхностных дефектов удается выявить при искусственном блокировании поверхности кристаллов ПХА специально подобранными капсулирующими материалами с низкой реакционной способностью. Такая операция позволяет снизить глубину низкотемпературного разложения крупных кристаллов ПХА, повысить температуру начала их разложения $T_{н.р}$ и, в конечном счете, повысить величину $\bar{p}_{кр}$ инициирования до уровня $\bar{p}_{кр}$ смесей с мелким окислителем.

Эффект снижения $\bar{p}_{кр}$ инициирования при ударе на смесях с крупными кристаллами ПХА наблюдается всегда как для инертных горючих (ПММА, парафин и др.), так и для горючих, являющихся взрывчатыми веществами (ВВ с отрицательным кислородным балансом).

В работе на примере смесей ПХА разной дисперсности с ТНТ рассмотрены особенности инициирования и детонационной способности ВС с химически взаимодействующими компонентами при разных начальных плотностях заряда. Для всех химически взаимодействующих систем окислитель — горючее наблюдается резкое снижение значений $\bar{p}_{кр}$ и $d_{кр}$ при добавлении небольших количеств горючего к окислителю [5, 8—10].

Для смесей ПХА с размером кристаллов 160—315 мкм ($\eta = 10\%$, $T_{н.р} = 275^\circ\text{C}$) с молотым ТНТ $\bar{p}_{кр}$ — в широком диапазоне соотношений компонентов находится в пределах 4—4,5 кбар, тогда как для смесей

ПХА с размером частиц 20—25 мкм ($\eta = 9\%$, $T_{н.р} = 275^\circ\text{C}$) величина $\bar{p}_{кр}$ — составляет 5—5,5 кбар. Для стехиометрического состава ПХА — ТНТ для крупного ПХА $\bar{p}_{кр} = 4,4$, для мелкого — 5,6 кбар. Из сравнения значений $\bar{p}_{кр}$ можно сделать вывод, что в смесях ТНТ с крупнокристаллическим ПХА при ударе очаги быстрых химических реакций возбуждаются легче, чем в смесях с мелкокристаллическим окислителем, несмотря на меньшую общую поверхность контакта окислителя и горючего. Однако для образования очагов важна не общая поверхность контакта, а величина реакционной поверхности окислителя, на которой протекают гетерогенные реакции окисления горючего или продуктов его пиролиза, сопровождающиеся дополнительным выделением тепла, увеличением температуры в зоне реакции и более глубоким разложением компонентов смеси. С учетом разрушения крупных кристаллов окислителя при механических воздействиях, в результате которого образуются свежие активные поверхности, величина реакционной поверхности крупных кристаллов ПХА всегда больше, чем у мелких.

Другая особенность процесса инициирования смесей ПХА с ТНТ при ударе — сильно выраженный эффект химического взаимодействия компонентов, в результате которого наблюдаются низкие значения $\bar{p}_{кр}$ возбуждения взрыва по сравнению с $\bar{p}_{кр}$ самих компонентов смеси и $\bar{p}_{кр}$ смесей ПХА с инертными горючими (ПММА и др.).

Детонационная способность смесей ПХА и ТНТ исследовалась ранее в работах [8, 10], где было показано, что зависимость $d_{кр}$ детонации от состава имеет характерный минимум вблизи стехиометрического соотношения компонентов смеси, указывающий на факт их химического взаимодействия во фронте детонационной волны. Влияние размера частиц ПХА на детонационную способность смесей исследовалось только при насыпной плотности, а при разных плотностях — только для размеров частиц ПХА, слабо отличающихся друг от друга. Эти результаты полностью укладываются в обычные представления о закономерностях изменения $d_{кр}$ для смесей окислитель — горючее: рост $d_{кр}$ детонации с увеличением плотности заряда и размера частиц окислителя.

В настоящей работе исследована детонационная способность стехиометрических смесей молотого ТНТ и ПХА с двумя размерами кристаллов (160—315 и 20—25 мкм) тех же партий, что и в опытах при ударе, в зависимости от плотности заряда. Результаты исследований приведены в таблице.

Из рассмотрения результатов таблицы следует, что при относительных плотностях заряда δ , близких к единице, детонационная способность смесей с крупным ПХА превосходит детонационную способность смесей на основе мелкого окислителя. При $\delta \leq 0,95$ наблюдается обычная зависимость $d_{кр}$ детонации от размера зерна окислителя. При увеличении плотности заряда $d_{кр}$ детонации смесей с крупным ПХА практически не изменяется, а с мелким — сильно возрастает. Скорость детонации с увеличением плотности заряда растет, однако при максимальной плотности в смесях с мелким ПХА заметно некоторое ее снижение.

Детонационная способность смесей ПХА — ТНТ 68/32

Размер частиц ПХА 160—315 мкм				Размер частиц ПХА 20—25 мкм			
ρ , г/см ³	$d_{кр}$, мм	$D_{кр}$, м/с	$d_{кр}/D_{кр}$, мкс	ρ , г/см ³	$d_{кр}$, мм	$D_{кр}$, м/с	$d_{кр}/D_{кр}$, мкс
1,2	9,5±0,5	2100	4,5	1,2	4,5±0,5	2900	1,55
1,67	9,0±1,0	4430	2,03	1,51	7,0±1,0	4300	1,63
				1,78	9,0±1,0	5060	1,78
1,82	9,0±1,0	4950	1,82	1,81	13,5±1,5	5000	2,7

Анализируя полученные результаты, можно полагать, что при значительной пористости заряда основным источником образования очагов реакции служит адиабатическое сжатие воздушных включений в порах заряда и воспламенение частиц смеси практически по всей поверхности. Воспламенение всей поверхности окислителя и ТНТ в зоне реакции создает благоприятные условия для диффузионного перемешивания продуктов распада окислителя и горючего и их химического взаимодействия, что и отражается в более высокой детонационной способности смесей с мелким окислителем. В таких условиях протекания реакций химического взаимодействия компонентов большое значение приобретают реакционная способность, теплосодержание и газификация горючего компонента. При наличии этих свойств у горючего детонационная способность смесей особенно высока, что и наблюдается в составах ПХА с ТНТ, уротропином и др. в отличие от смесей ПХА с углеродом [8, 9].

Таким образом, найти аналогию в поведении смесей окислитель — горючее в условиях механического инициирования высокоплотных зарядов и при воздействии ударной волны на пористые заряды не представляется возможным из-за различия механизмов инициирования.

При плотностях заряда, близких к максимально возможной, очаги реакций могут возникнуть только за счет неизотермической деформации зерен смеси (прежде всего обладающего заметной пластичностью ТНТ) во фронте ударной волны, который в физически неоднородной среде существенно не одномерен и характеризуется высокими градиентами скорости вещества и давления. В области существования этих градиентов вполне возможно образование высоких локальных разогревов, носящих при столь малых временах адиабатический характер [2]. Учитывая высокую по сравнению с ПХА пластичность ТНТ, можно предположить, что неизотермическая деформация заряда во фронте ударной волны концентрируется, главным образом, в прослойках ТНТ и приводит к локальным разогревам, способным вызвать на контактной границе с окислителем его разложение (прежде всего на дефектах поверхности). Включение в процессе разогрева химических источников тепловыделения за счет низкотемпературного распада ПХА быстро доводит температуру очага до критической температуры воспламенения смеси. При воспламенении очага экзотермические реакции разложения способны идти в каждом из взрывчатых компонентов смеси вокруг очага, а продукты их разложения дополнительно вступать в экзотермические реакции химического взаимодействия. Таким образом, как при механическом ударе, так и во фронте ударной волны, распространяющейся по высокоплотному заряду смеси окислитель — горючее, главным источником образования очагов реакции является неизотермическая деформация на поверхностях трения. Общность механизма инициирования отражается и в одинаковом влиянии релаксационной способности крупных и мелких кристаллов окислителя на этот процесс.

Как отмечено выше, для смесей с мелким ПХА при максимально возможной плотности заряда скорость детонации на пределе несколько снижается, что свидетельствует о меньшем вкладе в общее тепловыделение в зоне химической реакции детонационной волны реакций химического взаимодействия. Этот эффект снижения $D_{кр}$ мал из-за высокой реакционной способности самого горючего — ВВ, способного к самостоятельному экзотермическому разложению. В случае с инертным горючим при максимальных плотностях заряда следует ожидать значительно большего снижения $D_{кр}$, особенно для смесей с мелким окислителем, и резкого снижения их детонационной способности.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Воскобойников, В. М. Богомолов, А. Я. Апин. ФГВ, 1968, 4, 1, 45.
2. Ю. М. Балинец, И. А. Карпухин. ФГВ, 17, 1981, 1, 103.
3. Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. М.: Наука, 1978.

4. И. А. Карпухин, В. К. Боболев, В. А. Теселкин. ФГВ, 1971, 7, 2, 261.
5. И. А. Карпухин, В. К. Боболев, Ю. М. Балинец и др. ФГВ, 1979, 15, 2, 140.
6. Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев. ФГВ, 1975, 11, 3, 467.
7. Р. И. Гарбер, И. А. Гиндин. УФН, 1960, 70, 1, 57.
8. Л. Н. Акимова, Л. Н. Стесик, А. Я. Апин. ФГВ, 1967, 3, 12, 386.
9. Л. Н. Акимова, Л. Н. Стесик. ФГВ, 1976, 12, 2, 247.
10. Л. Н. Акимова. ФГВ, 1980, 16, 2, 143.

УДК 662.215.1

О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК НА КРИТИЧЕСКИЙ ДИАМЕТР ДЕТОНАЦИИ НИТРОЭФИРОВ

Г. Д. Козак, В. В. Кондратьев, Б. Н. Кондриков
(Москва)

Критический диаметр детонации ($d_{кр}$) растворов на основе жидких нитроэфиров, в основном нитрогликоля, впервые обстоятельно измерялся в [1]. Впоследствии тщательные измерения проведены для растворов метилнитрата (МН) [2]. Показано, что при введении инертных невзрывчатых разбавителей $d_{кр}$ монотонно растет. Однако в [3] обнаружено, что некоторые невзрывчатые органические вещества в малых количествах существенно снижают $d_{кр}$ нитроэфиров. В связи с этим представлялось полезным вернуться к вопросу о влиянии инертных разбавителей на $d_{кр}$ нитроэфиров и рассмотреть его более детально.

Опыты проводили с полными азотно-кислыми эфирами гликоля (НГЛ), глицерина (НГЦ), метанола (МН), пропанола (ПН), диэтиленгликоля (ДГДН), аллилового спирта (АН). При $d_{кр} \geq 2$ мм измерения проводили по методу «да — нет» в стеклянных цилиндрических трубках [1]. При $d_{кр} < 2$ мм использовались тонкостенные ($\delta_{ст} \approx 0,2$ мм) стеклянные капилляры, вытягивающиеся из трубок диаметром 12—14 мм, оставшаяся часть трубки образовывала конусообразное расширение для помещения шашки промежуточного детонатора (флегматизированный гексоген, $m = 2$ г, $d = 11$ мм, $\rho = 1,67$ г/см³).

Нижняя рабочая часть капилляра имеет вид усеченного конуса — отношение разности диаметров к высоте (конусность — K) в пределах 0,005—0,015 (угол при вершине полного конуса около 2°). За величину $d_{кр}$ в этих опытах принимали диаметр, при котором детонация затухала (свидетель — алюминиевая пластинка). Полноценными считались опыты, в которых детонация прошла по рабочей части (определенной конусности) не менее 100 мм ($> 50 d_{кр}$).

Критический диаметр НГЛ, НГЦ и МН при $K = 0$, определялся ранее в работах [1—4], в данной работе уточнен экстраполяцией кривых

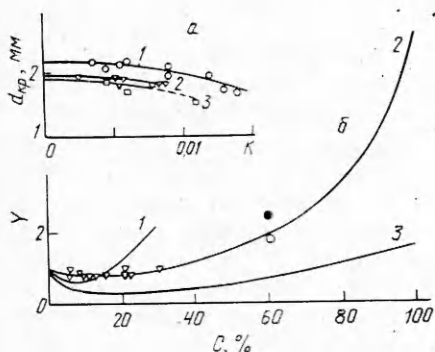


Рис. 1. Влияние конусности на $d_{кр}$ нитроэфиров (а) и добавок на величину Y (б).

а) 1 — НГЛ, 2 — НГЦ, 3 — МН; б) 1 — ПН, 2 — ДГДН: ∇ — в капиллярах, \bullet , \circ — в цилиндрических трубках (детонация и отказ), 3 — аллилнитрат (без точек).

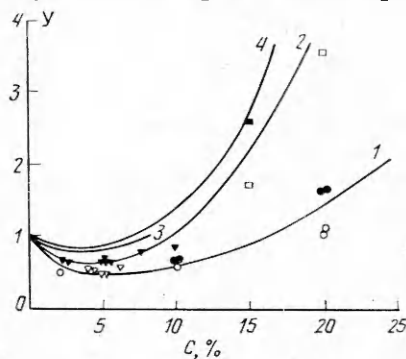


Рис. 2. Влияние добавок на величину Y .

1 — аллиловый спирт: кривая — расчет по формуле (1), \bullet , \circ — опыты в цилиндрических зарядах (детонация и отказ), ∇ — опыты в конических капиллярах; 2 — ацетон: ∇ — опыты в капиллярах, \bullet , \square — опыты [1] в цилиндрических трубках (детонация и отказ); 3 — метанол; 4 — диэтиловый эфир.