

Вероятно, появление хлорхромата калия подтверждается специфическим желтовато-оранжевым окрашиванием расплава. Не исключается возможность и образования непосредственно хромата калия. При химическом анализе хлорхромат калия растворяется в воде с образованием хроматионов, по которым и фиксировалось содержание хрома VI в образцах.

Из изложенного следует, что ускорение процесса разложения $KClO_4$ при нагревании связано с окислением хрома и с реакциями, протекающими между Cr_2O_3 и $KClO_4$, между Cr_2O_3 и кислородом с образованием промежуточного продукта CrO_3 . Оксиды хрома оказываются очень сильными катализаторами разложения $KClO_4$, причем эффективно действующими в малых количествах. Поэтому при достаточно больших примесях (более 15—20%) как хром, так и образовавшийся Cr_2O_3 не успевают окислиться до оксида хрома VI.

Взаимодействие никеля с перхлоратом приводит к противоположным результатам. Это взаимодействие, отчетливо наблюдаемое визуально, идет с поглощением тепла (см. рис. 1, б), вероятно, вследствие образования плавких соединений невыясненного пока состава, в результате сильно снижается общий тепловой эффект реакции и тормозится процесс разложения перхлората.

Таким образом установлено, что наблюдаемое влияние примесей металлов связано с характером их химических реакций с перхлоратом, что может как ускорять так и ингибировать процесс разложения.

Поступила в редакцию 10/1 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Болдырев, В. Е. Зарко, А. А. Дерибас. Химия высоких энергий, 1967, 1, 2.
2. Б. И. Хорунжий, К. Г. Ильин. Изв. вузов. Химия и химическая технология, 1972, 15, 2.
3. А. Н. Киселев, В. И. Плюсин и др. ФГВ, 1972, 8, 4.
4. Г. И. Канель. Деп. № 477—74, ВИНТИ, 1974.
5. А. В. Ананьин, О. Н. Бреусов и др. ФГВ, 1974, 10, 3.
6. Г. Шарло. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965.
7. В. Ф. Гиллебранд и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966.
8. Р. Дарст.— В кн.: Ионселективные электроды. М.: Мир, 1972.
9. Г. В. Иванов, А. Н. Коваленко.— В кн.: Детонация. Черногловка, 1981.
10. Е. Г. Аввакумов, В. Е. Дьяков и др. ФГВ, 1975, 11, 6.
11. С. С. Бацанов.— В кн.: Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах. Черногловка, 1978.
12. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1973.
13. А. Г. Салли, Э. А. Брэндс. Хром. М.: Металлургия, 1971.

РАЗЛОЖЕНИЕ ВВ В УСЛОВИЯХ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ

В. С. Соловьев, А. Н. Исаев, И. Ф. Кобылкин

(Москва)

Результаты исследований возбуждения и развития химической реакции в гетерогенных ВВ за фронтом инициирующей ударной волны (УВ) показывают существенное влияние спада давления в волнах разгрузки на скорость разложения ВВ. При определенных условиях не исключена возможность прекращения начавшейся химической реакции [1—5]. В работе [1] это явление объясняется аналогично срыву химической реакции для гомогенных ВВ, подверженных ударно-волновому воздействию, за счет быстрого изменения плотности и температуры. При давлениях порядка 2 ГПа, для которых наблюдается отмеченное явление, ударно-волновой гомогенный разогрев ВВ составляет примерно несколько десятков градусов [6], что явно недостаточно для реакции ВВ.

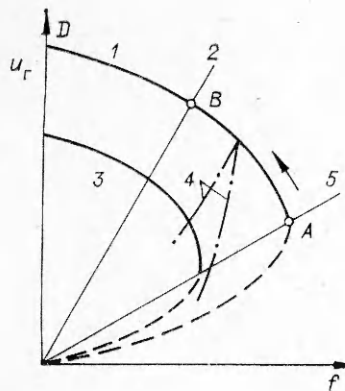
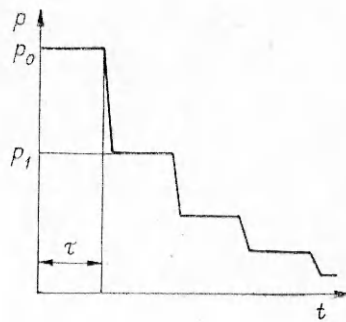


Рис. 2. Профиль нагружения ВВ ударом пластины.

Рис. 1. Диаграмма $u_r - f$ с использованием закона горения $u_r^0 = Bp^\nu \exp(\beta T_0)$.
 1 — линия, разделяющая область устойчивого горения от неустойчивого (штриховые кривые);
 2 — линия, соединяющая точки стационарного горения; 3, 4 — зависимость скорости горения от градиента температуры при давлении p_0 и p_1 , соответственно; 5 — изменение параметров горения при спаде давления в волне разгрузки.



И, следовательно, на гетерогенные ВВ, у которых существенное разложение возможно при давлениях в $1 \div 2$ ГПа, нельзя полностью переносить результаты, полученные для однородных ВВ.

У гетерогенных ВВ характерно начало развития разложения ВВ в результате локализации энергии в небольших областях, так называемых «горячих точках» [7], с дальнейшим распространением на остальное ВВ, окружающее первоначальный очаг реакции, или горение зерен по [8]. Пренебрегая временем разложения в «горячих очагах» на начальной стадии, которая составляет для давлений 2,5 ГПа у ТНТ примерно 0,1 мкс [2], можно рассматривать разложение ВВ за фронтом ударной волны как послойное горение зерен. При этом скорость горения лимитируется распространением тепла по конденсированной фазе вещества, и тогда для объяснения влияния спада возможно привлечение теории нестационарного горения ВВ [9].

Неучет роли спада давления при ударно-волновом инициировании в численных моделях процесса приводит к тому, что начавшееся в очагах разложение независимо от его интенсивности в конце концов приведет если не к выходу на детонационный режим, то к разложению всей массы ВВ. На практике это не так — процесс разложения может перейти в детонацию, а может и затухнуть. Определяющим фактором следует признать спад давления, определяемый параметрами воздействия, геометрией схемы и граничными условиями.

Процессы нестационарного горения удобно рассматривать на диаграмме, предложенной Я. Б. Зельдовичем, в координатах скорость горения u_r — градиент на поверхности горения f (рис. 1). С использованием $u_r - f$ -диаграммы опишем процесс разложения ВВ под действием ударных волн, вызванных ударом пластины, когда граница образца ВВ подвергается воздействию профиля давления, представленного на рис. 2. Во фронте ударной волны с давлением p_0 происходит устойчивое зажигание ВВ, окружающего «горячие очаги», с параметрами горения, соответствующими точке А на рис. 1. Затем, если давление сохраняется, то ВВ продолжает гореть с возрастающей скоростью, стремящейся к своему стационарному значению, соответствующему точке В. При приходе волны разгрузки через время τ газодинамические параметры среды изменяются быстрее, чем параметры, определяющие процесс горения и характеризующиеся распространением тепла в конденсированной фазе ВВ. Это приводит к тому, что при определенных скоростях и уровнях сброса давления градиент температуры на поверхности горения становится больше критического значения при существующем давлении p_1 , происходит срыв процесса, начавшегося за фронтом УВ.

Считая, что образование детонационной волны в ВВ определяется не возникновением химической реакции за фронтом ударной волны, а возможностью ее дальнейшего развития после быстрого спада давления в работе [4], и используя теорию нестационарного горения, получим критерий возникновения детонации при ударе пластинами по ВВ

$$p_0^3 \tau = (1/z^2 - 1) C_{ВВ}, \quad (1)$$

где $C_{ВВ}$ — постоянная величина, характеризующая чувствительность ВВ; $z = p_1/p_0$ — глубина сброса давления определяется ударными адиабатами ВВ и материала ударника.

Выражение (1) достаточно надежно объясняет разницу чувствительности ВВ при соударении пластин из различных материалов, полученных экспериментально в [1, 4], а для одного и того же материала ударника имеет смысл критерия критической энергии [10].

Сравнение экспериментальных и теоретических [4] данных позволяет судить о существенном влиянии нестационарности процесса горения при разложении ВВ в области газодинамического течения среды за фронтом ударной волны. Оно сказывается не только на возбуждении детонации при ударе пластины, но и во всех других случаях нагружения. Так, например, экспериментально отмечается влияние интенсивности и длительности импульса сжатия, вызванного воздействием на ВВ активным ВВ через ослабитель [11], и указывается на сосуществование некоего критического профиля нагрузки.

Используя теорию нестационарного горения, можно не только определить условия срыва, но и объяснить роль спада на кинетику разложения ВВ за фронтом ударной волны. Ввиду того, что скорость горения зависит не только от мгновенного давления в среде, но и от градиента на поверхности горения f , история нагружения частиц ВВ играет существенную роль. При одном и том же мгновенном значении давления, например p_0 , скорость горения может изменяться от значения, соответствующего точке A , до величины, соответствующей нулевому значению градиента f (точка D), в зависимости от способа и скорости создания данной величины мгновенного давления.

Кинетики разложения ВВ, существующие в настоящее время, полученные как экспериментально, так и теоретически с привлечением моделей процесса, связывают скорость разложения ВВ за фронтом ударной волны с давлением p , давлением во фронте ударной волны p_Φ и параметром, характеризующим долю разложения ВВ α

$$\frac{d\alpha}{dt} = F(p, p_\Phi, \alpha). \quad (2)$$

Такой вид кинетики, если исходить из наличия нестационарности горения, не пригоден для расчетного прогнозирования поведения ВВ в различных условиях нагружения.

Использование кинетики для всех видов нагружения среды возможно только при условии введения в кинетику параметра, характеризующего историю нагружения, которым для горения частиц ВВ (горение зерен ВВ), является мгновенное значение градиента температуры на поверхности горения

$$\frac{d\alpha}{dt} = F(p, p_\Phi, \alpha, f). \quad (3)$$

Полученные экспериментально кинетики вида (2) могут надежно использоваться для расчета и анализа только тех условий нагружения, в которых она была получена, что резко сокращает практическую ценность полученных кинетик. В других условиях нагружения среды кинетика (2) может служить лишь оценкой поведения ВВ при численном исследовании поведения газодинамического течения ВВ. Различие кинетик разложения ВВ при изменении условий нагружения отмечалось в

[12], однако оно связывалось с изменением скорости реакции за счет дивергенции потока среды.

При рассмотрении задач, связанных с развитием химических реакций в ВВ под действием ударных волн, и нахождения критических параметров, приводящих к стационарной детонации, необходимо совместное решение задачи нестационарного горения с газодинамическими расчетами течения реагирующей среды по кинетике вида (3), что требует дальнейших экспериментальных и теоретических разработок. Использование модели стационарного горения зерен ВВ с дополнением по условиям срыва, предлагаемой в [5], имеет оценочный характер. Кроме того, эта модель, основанная на вскипании и отбрасывании слоя ВВ при разгрузке вещества, не доказана при давлениях порядка 2 ГПа и выше из-за того, что реакция химического разложения ВВ при таких давлениях уже проходит в конденсированной фазе. Но даже если кипение и имело бы место, то оно приводило бы к быстрому увеличению скорости газоприхода за счет увеличения поверхности горения и, как следствие, к скорейшему развитию процесса, а не его затуханию [13].

Приведенное выше рассмотрение показывает, что необходим учет нестационарности горения зерен гетерогенного ВВ как при определении критических условий возбуждения детонации, так и при получении и использовании кинетик разложения ВВ в условиях газодинамического течения.

Поступила в редакцию 29/IV 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Глушак, С. А. Новиков, А. П. Погорелов и др. — В кн.: Детонация. Черно-головка, 1981.
2. Ю. М. Балвиен, П. А. Карлухин. ФГВ, 1981, 17, 1, 103.
3. R. E. Setchell. 7-th Symp. (Intern.) on Detonation. Maryland, 1981.
4. А. Н. Исаев, В. С. Соловьев, С. Г. Андреев и др. ВИНТИ, деп. № 661—82, 1982.
5. С. Г. Андреев, А. Н. Исаев, В. С. Соловьев и др. ФГВ, 1981, 18, 6, 3.
6. И. М. Воскобойников, А. И. Афанасенков, В. М. Богомолов. ФГВ, 1967. 3, 4, 585.
7. F. P. Bowden, S. D. Yoffe. Initiation and Growth of Explosions in Liquids and Solids. Cambridge, Univ. Press, 1952.
8. H. Eyring, R. E. Powell, G. H. Duffey et al. Chem. Rev., 1949, 45, 69.
9. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
10. F. E. Walker, R. J. Wasley. Explosivstoffe, 1969, 17, 1, 9.
11. G. C. W. Foan, G. P. Coley. 7-th Symp. (Intern.) on Detonation. Maryland, 1981.
12. В. С. Трофимов, Г. П. Трофимова. ВИНТИ, деп. № 558—80, 1980.
13. А. Ф. Беляев. ЖФХ, 1938, 12, 93.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ПРИ ВЗРЫВЕ

И. Г. Захарова
(Тюмень)

В работах [1, 2] исследовался процесс фильтрационной утечки продуктов детонационного разложения ВВ из камуфлетной полости при подземном взрыве. В постановке был учтен тепло- и массообмен взрывных газов с частицами пористой среды. Однако принятое в этих исследованиях предположение об идеальности фильтрующегося газа позволяет судить лишь о влиянии свойств грунта на интенсивность фильтрации. Для изучения зависимости между характеристиками самого ВВ и энергетическими потерями представляется необходимым учесть в постановке задачи уравнение состояния конкретных ВВ.

Авторами [3] предложено единое уравнение состояния для ВВ, продукты взрыва которых состоят в основном из H_2O , CO_2 , CO , N_2 , O_2 . В интервале температур продуктов детонации $500 \leq T \leq 4700$ К термодинамические функции связаны следующими соотношениями: