

О МЕХАНИЗМЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВЗРЫВА УДАРОМ В СМЕСЯХ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ С ГОРЮЧИМИ ДОБАВКАМИ

В. К. Боболев, И. А. Карпухин, В. А. Теселкин
(Москва)

В работе [1] были исследованы основные закономерности возбуждения взрыва бинарных взрывчатых систем ударом с помощью тензометрического метода измерения критических напряжений возбуждения взрыва $\bar{p}_{кр}$ на копре совместно с методом фиксации момента взрыва в процессе удара [2]. Напомним наиболее важные особенности возбуждения взрыва ударом в смесях ВВ+ВВ. При изучении зависимостей $\bar{p}_{кр}$ двойных взрывчатых смесей от состава было обнаружено существование двух областей процентных соотношений компонентов, в пределах которых величина $\bar{p}_{кр}$ остается приблизительно постоянной и равной критическому напряжению одного из компонентов. Между областями постоянных значений $\bar{p}_{кр}$ находится переходная зона, положение которой по оси концентраций зависит от свойств смешиваемых компонентов и, как правило, сдвинуто в область преобладающей концентрации компонентов с более высоким значением $\bar{p}_{кр}$. Отмеченные особенности проявляются для тех ВВ, продукты разложения которых не вступают во взаимодействие друг с другом в процессе взрыва. Отсутствие взаимодействия продуктов взрывчатого разложения для таких систем следует из существования области постоянных значений $\bar{p}_{кр}$ при изменении состава.

Как было показано в работе [3] перхлорат аммония обладает при ударе свойствами обычного взрывчатого вещества. С другой стороны, ПХА проявляет высокую химическую активность как окислитель. Учитывая обе эти особенности, в работе были поставлены опыты по выяснению роли химического взаимодействия продуктов разложения ПХА с горючими компонентами на процесс возбуждения взрыва ударом.

В качестве объектов исследования были выбраны смеси ПХА+ТНТ, ПХА+полиметилметакрилат (ПММА) и некоторые другие. Исследовались зависимости $\bar{p}_{кр}$ возбуждения взрыва смесей ПХА с горючими компонентами от состава и от размеров кристаллов окислителя. Экспериментальные данные, полученные в этих опытах, представлены на рис. 1.

Как видно из рисунка, значения критического напряжения возбуждения взрыва смесей ПХА с ТНТ и ПММА в широком диапазоне изменения соотношения компонентов лежат ниже $\bar{p}_{кр}$ ПХА, величина которого, по данным работы [3], составляет 8,5 кбар. При одинаковом процентном соотношении компонентов наибольшее снижение $\bar{p}_{кр}$ по отношению к $\bar{p}_{кр}$ чистого перхлората наблюдается для смесей ПХА с химически активным горючим компонентом (ТНТ) и при использовании крупнодисперсного окислителя.

Сравнение полученных зависимостей $\bar{p}_{кр}$ от состава для смесей ПХА+горючая добавка с аналогичными зависимостями для бинарных смесей ВВ+ВВ указывает на

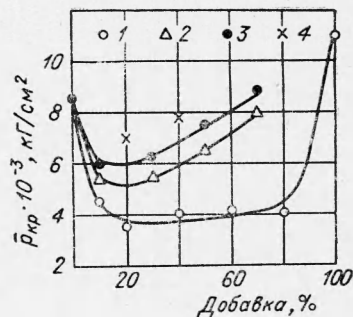


Рис. 1. Зависимость $\bar{p}_{кр}$ смесей ПХА с ТНТ (1), ПММА (2 — размер частиц ПХА 250—315 μ , 3 — 10 μ) и аммиачной селитрой (4) от состава.

существенное изменение условий возбуждения взрыва при ударе, которое, на наш взгляд, может быть отнесено к влиянию химического взаимодействия продуктов разложения окислителя и горючего в очагах реакции. Обратимся к обсуждению этого явления.

Известно [4], что при термическом распаде ПХА разлагается в две стадии. На первой, протекающей вблизи точки фазового перехода ($\sim 240^\circ\text{C}$), реакция идет сравнительно с небольшим экзотермическим эффектом и практически прекращается при глубинах разложения исходного вещества, не превышающих значения $\eta = 0,3$. На второй или высокотемпературной стадии распада реакция идет до конца и сопровождается большим тепловыделением. В ряде работ по исследованию кинетики термического распада ПХА первую стадию реакции разложения связывают не с гомогенным протеканием реакции во всем объеме исходного вещества, а с образованием центров реакции на дефектах кристаллической структуры. Исходя из этого, можно предположить следующую схему возбуждения взрыва при ударе в смесях ПХА и горючего компонента и дать объяснение факту существенного понижения величины $\bar{p}_{кр}$ для них.

В процессе удара на кристаллах ПХА возникают очаги реакции, в которых происходит термическое разложение вещества. Уже на первой, низкотемпературной стадии разложения ПХА образуются активные продукты распада, которые могут вступать в реакцию взаимодействия с окружающей средой. Если окружающей очаг средой является горючее, то обладающие окислительной агрессивностью продукты распада ПХА при взаимодействии с горючей добавкой приводят к более интенсивному протеканию реакции, а значит, к быстрому разложению самого ПХА в очаге за счет повышения температуры реакции. Естественно, что характер взаимодействия при этом должен зависеть от природы горючего компонента (термической способности, химической активности горючего). Следует ожидать, что взаимодействие будет более интенсивно в случае, когда пиролиз окружающей очаг горючей добавки происходит при сравнительно низких температурах. Опытные данные, полученные в настоящей работе, наглядно иллюстрируют этот вывод (см. рис. 1). На смесях ТНТ + ПХА наблюдается сильное снижение $\bar{p}_{кр}$ по сравнению со смесями такого же состава ПХА с ПММА, поскольку заметное термическое разложение ПММА происходит при высоких температурах.

В случае, когда партнером в реакции взаимодействия низкотемпературных продуктов распада ПХА являются вещества химически малоактивные, т. е. плохо вступающие во взаимодействие, возбуждение взрыва при низких температурах затрудняется и основную роль в процессе возбуждения взрыва начинает играть высокотемпературная стадия разложения ПХА, что влечет за собой увеличение $\bar{p}_{кр}$. Это предположение, на наш взгляд, подтверждают опыты со смесями ПХА + аммиачная селитра (верхние точки на рис. 1), где получены значения $\bar{p}_{кр}$, близкие к $\bar{p}_{кр}$ чистого ПХА, так как аммиачная селитра сама является окислителем, хотя и менее активным, и поэтому служит для ПХА «плохим» партнером в реакциях взаимодействия. Именно этим же фактом объясняется существование постоянного значения $\bar{p}_{кр}$ для чистого ПХА [3] независимо от способа его приготовления и размеров частиц, поскольку взаимодействие низкотемпературных продуктов распада ПХА друг с другом само по себе не влечет за собой увеличения теплоты и температуры реакции. Важную роль химического взаимодействия продуктов разложения окислителей с горючими добавками можно подтвердить рядом примеров.

Как уже отмечалось, термическое разложение ПХА начинается на дефектах кристаллической структуры его зерен. Чем более дефектны кристаллы ПХА и чем больше содержат они различных примесей, тем более интенсивно происходит разложение ПХА на первой стадии. В наших опытах обнаружено, что при использовании крупных кристаллов ПХА размером 250—315 μ $p_{кр}$ смесей одинакового состава принимает меньшие значения, чем в случае использования мелкодисперсного окислителя с размером частиц $\sim 10 \mu$ (см. рис. 1). По нашему мнению, этот эффект может быть связан с различной дефектностью кристаллов. По-видимому, отличие связано, с одной стороны, с более легким заживлением поверхностных дефектов на мелких кристаллах ПХА адсорбированными парами воды из-за высокой гигроскопичности ПХА, грубо оценивая размер дефектов пропорциональным размеру кристаллов. С другой стороны, при разрушении крупных кристаллов в процессе удара возможно образование дополнительных дефектов.

Для сравнения были поставлены проверочные опыты с ПХА, который был трижды перекристаллизован и высажен в охлажденный ацетон. Размер полученных частиц ПХА составлял в среднем 10—20 μ .

По нашей просьбе научным сотрудником Поповой П. П. были проведены параллельно опыты по термическому разложению обычного ПХА с размером частиц 250—315 μ и особо чистого с размером 10—20 μ на дериватографе. Дериватограммы показали, что и в том и в другом случае термический распад ПХА осуществляется в две стадии, но в трижды перекристаллизованном ПХА разложение на низкотемпературной стадии происходит на малую глубину — всего на $\eta=0,05$ против значения $\eta=0,2-0,3$ для обычного ПХА. Малое значение $\eta=0,05-0,06$ получено было и при исследовании термического разложения навески очень тонкого порошка ($\sim 4 \mu$) ПХА, полученного методом распыла в вакууме.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные по зависимостям смесей ПММА и ПХА с размером частиц 250—315 μ и 4 μ от состава. Как видим, во всем изученном диапазоне концентраций использование ПХА с пониженной дефектностью существенно ухудшило условия возбуждения взрыва при ударе, что сказалось на увеличении значений $p_{кр}$. Помимо физических способов воздействия на условия возбуждения взрыва, были проведены также опыты по химическому воздействию на низкотемпературную стадию разложения ПХА. Принимая во внимание, что начальная стадия разложения ПХА связана с диссоциацией NH_4ClO_4 на аммиак и хлорную кислоту, в смесь ПХА + ПММА 75/25 вместо 5% ПММА был введен хлористый аммоний в таком же количестве. Поскольку хлористый аммоний разлагается при низких температурах с выделением NH_3 [4], появление на низкотемпературной стадии разложения ПХА дополнительного количества аммиака должно было затормозить эту реакцию и тем самым ухудшить условия возбуждения взрыва. Серия экспериментов, поставленная для этой цели, в общем подтвердила эти соображения. Замена некоторой части ПММА на NH_4Cl привела к увеличению $p_{кр}$ смеси на 1,5 кбар.

Заканчивая обсуждение экспериментальных данных, необходимо заметить, что полученные результаты исследования механизма возбуждения взрыва при ударе в смесях ПХА + горючая добавка, по-видимому,

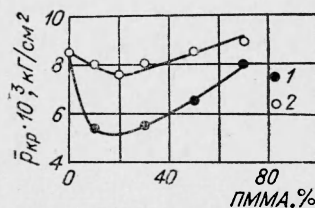


Рис. 2. Влияние дефектности кристаллов ПХА на условия возбуждения взрыва в смесях ПХА + ПММА.

1 — обычный ПХА с размером частиц 250—315 μ ; 2 — особо чистый ПХА с размером частиц 4 μ .

могут быть применены и для других систем окислитель — горючая добавка, если термическое разложение окислителя идет в несколько стадий. В частности, следует ожидать сохранения механизма возбуждения взрыва для смесей аммиачной селитры с горючими добавками.

*Поступила в редакцию
24/XI 1970*

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Карпухин, В. К. Боболев. ФГВ, 1967, 3, 3, 381.
2. Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. М., «Наука», 1968.
3. Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев, Ю. А. Казарова. ФГВ, 1968, 4, 4.
4. L. L. Bigsby, V. H. Newman. J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 4741.

УДК 541.12.03

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ ЗА ВРЕМЕНА УДАРНОГО СЖАТИЯ

*О. Б. Якушева, В. В. Якушев, А. Н. Дремин
(Москва)*

Для объяснения различных химических и физико-химических превращений, наблюдаемых в конденсированных веществах после воздействия ударной волны, часто предполагаются своеобразные диффузионные процессы, протекающие за времена ударного сжатия [1—5].

Однако доказательств возможности протекания диффузионных процессов в твердых телах за времена сжатия в ударной волне в настоящее время не имеется [6], поскольку все превращения, связанные с переносом вещества, наблюдались в образцах, сохраненных после ударного сжатия. Эти образцы подвергались воздействию ударной волны, интенсивных пластических течений в волне разрежения, высоких остаточных температур и давлений. Кроме того, на результатах опытов сказывается специфика сжатия в ампуле данной геометрии. Таким образом, наличие превращений в ампулах сохранения не является доказательством возможности протекания диффузионных процессов в твердых телах за времена ударного сжатия.

По-видимому, единственной возможностью выяснения этого вопроса является изучение свойств веществ в ударно сжатом состоянии.

В данной работе сделана попытка непосредственного наблюдения диффузии тонких слоев металла в прозрачные диэлектрики оптическим методом.

Экспериментальное устройство для изучения отражающих свойств слоя Cu, толщиной $\sim 100 \text{ \AA}$, напыленного в вакууме на подложки из флексигласа или LiF, показано на рис. 1. В качестве диффундирующего материала выбрана медь как металл с небольшим атомным радиусом.