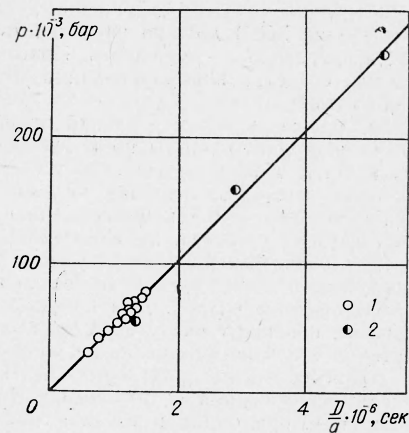


$$R_{кр}^0 \sim \left( \frac{A d_{пасс}}{\delta \cdot c_0} \right)^{1/3}$$

где  $A$  — постоянный коэффициент в формуле скорости горения;  $d_{пасс}$  — диаметр пассивного заряда;  $\delta$  — средний размер гранул ВВ;  $c_0$  — скорость звука в ВВ данной плотности. Видно, что приведенная качественная оценка правильно описывает зависимость чувствительности от этих геометрических и физико-химических параметров. Действительно, чувствительность к ударной волне возрастает с увеличением скорости горения (например, в случае гексогена, у которого скорость горения и чувствительность выше, чем у тротила [3, 4]), с диаметром пассивного заряда и уменьшается с увеличением диаметра гранул, начиная с некоторой величины [5]; чувствительность падает также с увеличением плотности ВВ, при этом скорость звука возрастает [5].

Рис. 4. Изменение ширины зоны реакции при детонации тротила (ширина зоны  $a = D \tau$ ).

1 — данные проведенных авторами опытов; 2 — для реакции в стационарных детонационных волнах в тротиле разной плотности [1].



Для получения точных критериев для передачи детонации необходимо рассмотреть двумерное движение за ускоряющейся ударной волной, что представляет значительные математические трудности. На основании изложенного можно значительно упростить задачу, представив функцию тепловыделения, согласно схеме горения, с поверхности зерен, так как в подобном расчете одномерной задачи [6] были получены профили массовой скорости, сходные с нашими экспериментальными данными.

Поступила в редакцию  
14/III 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Дремин и др. Сб. «Взрывное дело», № 52/9. М., Гостехиздат, 1963.
2. А. Ф. Беляев, М. А. Садовский, И. И. Тамм. ПМТФ, 1960, 3.
3. Л. Н. Стесик, Л. Н. Акимова. Сб. «Физика взрыва», 1956, 5.
4. G. E. Seay. IX-th Symposium (International) on Combustion, 1962.
5. А. Я. Апин и др. Докл. АН СССР, 1962, 147, 5.
6. S. G. Jacobs a. o. IX-th Symposium (International) on Combustion, 1962.

УДК 662.215.5

#### ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ НЕКОТОРЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ИХ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К ВОЗБУЖДЕНИЮ ВЗРЫВА КАВИТАЦИЕЙ

В. Е. Гордеев, Ю. С. Матвеев

(Москва)

Сравнительно небольшие изменения давления в некоторых жидких взрывчатых веществах (ЖВВ) могут вызвать кавитацию и взрыв [1, 2]. Возбуждение взрыва происходит при захлопывании кавитационных полостей (каверн). Во время захлопывания

каверны содержащиеся в ней пары жидкости испытывают быстрое и весьма значительное сжатие. Это приводит к разогреванию паров, которое и может стать причиной образования очага взрыва.

Температура паров, сжатых в захлопнувшейся каверне, должна быть тем выше, чем больше отношение давления, под действием которого происходит захлопывание, к начальному давлению паров. Из этого следует, что изменение упругости паров одного и того же ЖВВ может приводить к изменению его чувствительности по отношению к кавитационному возбуждению взрыва. Поскольку при охлаждении жидкости упругость ее паров уменьшается, а при нагревании — возрастает, можно предположить, что охлаждение ЖВВ должно увеличивать температуру паров в захлопывающихся кавернах, а нагревание — уменьшать. Поэтому при нагревании ЖВВ эффективность кавитации как средства инициирования взрыва должна уменьшаться, а при охлаждении — возрастать.

С целью экспериментальной проверки этого рассуждения в предлагаемой работе были предприняты опыты по возбуждению взрыва кавитацией при разных температурах в четырех взрывчатых жидкостях: в нитроглицерине (НГ) и в стехиометрических растворах бензола, гептана и метанола в тетранитрометане (ТНМ). Чувствительность всех указанных ЖВВ к возбуждению взрыва кавитацией при комнатной температуре была изучена ранее [1, 2]. Изменение кавитационной чувствительности в зависимости от начальной температуры изучалось так [1, 2]: поршень, погруженный в пробирку с раструбом, наполненную ЖВВ, резко выдергивался из нее, что вызывало образование и захлопывание каверн. Для каждого ЖВВ отношение числа опытов, окончившихся взрывом, к общему числу попыток вызвать взрыв кавитацией может служить характеристикой его чувствительности к кавитационному способу инициирования взрыва.

При сравнении различных ЖВВ по их чувствительности предполагается, что условия образования и захлопывания каверн в сравниваемых ЖВВ в среднем одинаковы (т. е. при одних и тех же способах создания каверн их размеры для разных жидкостей в среднем одни и те же, а их захлопывание в разных ЖВВ происходит под действием одинаковых средних давлений в жидкости). Сравнительно небольшое изменение начальной температуры исследованных ЖВВ не могло слишком сильно повлиять на величину каверн, возникавших во время опытов, поэтому результаты испытаний каждого ЖВВ при разных температурах вполне сопоставимы между собой.

Изменение начальной температуры ЖВВ, находившегося в пробирке, осуществлялось ее погружением в сосуд Дьюара, наполненный водой заданной температуры. Температура ЖВВ перед каждым опытом измерялась ртутным термометром. Поршень перед погружением в пробирку также охлаждался (или нагревался) до температуры ЖВВ. При каждом значении начальной температуры проводилось не менее 10 опытов. При испытании НГ использовались стеклянные пробирки с внутренним диаметром 12 мм и поршни из плексигласа в виде цилиндров с плоскими торцами. Растворы бензола, гептана и метанола испытывались в пробирках того же внутреннего диаметра, сделанных (как и поршни) из алюминия.

Результаты опытов оказались следующими.

Раствор бензола в ТНМ постоянно взрывался при температурах не выше 10°С и при дальнейшем охлаждении вплоть до появления в нем твердой фазы. При 10°С упругость паров этого раствора составляет 17 мм рт. ст., т. е. уменьшается почти вдвое по сравнению с ее значением при комнатной температуре (30 мм рт. ст.), когда взрывом заканчивается только одна треть опытов [1]. При 40°С взрывы наблюдались только в 3 опытах из 20. Упругость паров при этой температуре составляет 70 мм рт. ст. При нагревании раствора до 60°С (упругость паров 160 мм рт. ст.) ни один из 20 опытов не привел к инициированию взрыва.

Раствор гептана в ТНМ взрывался при температурах не выше +2°С (упругость паров 3 мм рт. ст.). Как известно [2], при комнатной температуре (упругость паров 14 мм рт. ст.) этот раствор взрывался лишь в 2 опытах из 50. При нагревании до 40°С (упругость паров около 200 мм рт. ст.) инициирование взрыва не удалось вызвать ни в одном из 100 опытов.

Раствор метанола в ТНМ оказался нечувствительным к кавитации и при нагревании до 50°С (давление паров 280 мм рт. ст.) и при охлаждении до 10°С (40 мм рт. ст.).

Испытания НГ проводились при начальной температуре 0, 20, 40, 60 и 70°С. В этих опытах использовался технический НГ, выделенный из раствора в метаноле с помощью воды и затем выдержанный в эксикаторе с хлористым кальцием в течение нескольких суток. Измеренные значения упругости паров над поверхностью такого НГ сильно отличались от упругости паров чистого НГ. Так, при 0°С давление паров составляло 5 мм рт. ст., при 20° — 15, при 40° — 22, при 60° — 30, при 70° — 40 мм рт. ст. Известно, что для чистого НГ эти значения не должны превосходить  $10^{-4}$  —  $10^{-2}$  мм рт. ст.

Представляло интерес сопоставить кавитационную чувствительность технического НГ, содержащего примеси с высоким давлением паров, с аналогичной чувствитель-

ностью НГ, очищенного от летучих примесей в такой мере, чтобы упругость паров над его поверхностью не превосходила, по крайней мере, 0,5 мм рт. ст.

Летучие примеси из технического НГ удалялись путем его попеременного нагревания (до 70—90°С) и охлаждения (до 20°С) при непрерывной откачке сосуда форвакуумным насосом. Нагревание сопровождалось осторожным встряхиванием откачиваемого сосуда с НГ, что приводило к обильному выделению пузырьков газа, которое полностью прекращалось через несколько часов после начала откачивания.

Упругость паров очищенного таким способом НГ при изменении температуры от 0 до 70°С была столь незначительна, что не поддавалась измерению обычным ртутным манометром, точность которого не превосходила 0,5 мм. Более точные измерения не предпринимались.

Испытания очищенного НГ на чувствительность к кавитационному возбуждению взрыва показали, что уже при комнатной температуре он взрывается безотказно. Понижение температуры до 0°С практически не изменило его чувствительности, нагревание до 70°С тоже не оказало заметного влияния.

Таким образом, очищенный НГ оказался наиболее чувствительным к кавитации ЖВВ из всех, которые до сих пор испытывались по отношению к этому виду иницирования.

Опыты с техническим НГ, не подвергавшимся очистке в вакууме, обнаружили весьма своеобразное поведение его чувствительности к кавитации при изменении начальной температуры. Такой НГ оказался совершенно нечувствительным к кавитационному способу возбуждения взрыва при всех значениях температуры, кроме 70°С, когда 2 опыта из 20 закончились взрывом. Как известно [1, 2], при комнатной температуре НГ взрывается только в том случае, если конец поршня, погружаемый в пробирку, заострен. Опыты, описанные в этих работах, проводились с НГ, который не подвергался очистке от летучих примесей, и упругость паров над его поверхностью не измерялась. Указанное в этих работах значение упругости паров НГ взято из справочных данных и справедливо только для чистого вещества. Следовательно, результаты опытов [1, 2] относятся к техническому НГ, флегматизированному содержащимися в нем летучими примесями.

Повышение чувствительности неочищенного технического НГ к кавитационному иницированию с повышением начальной температуры заставляет предположить, что оно обусловлено облегчением условий возникновения теплового взрыва в нагретом ЖВВ и не связано с повышением начального давления паров в камере. Так как и при 70°С абсолютная величина этого давления в камере в десятки раз ниже давления, под действием которого камера захлопывается, возникновение горячей точки все же происходит, а в нагретом НГ химическая реакция протекает быстрее, чем в холодном. Иницирование взрыва, таким образом, оказывается возможным.

Это простое предположение удалось подтвердить опытами с возбуждением взрыва ЖВВ электрическим взрывом алюминиевой проволоочки толщиной 0,27 мм и длиной 7 мм, через которую разряжался конденсатор емкостью 6 мкф, заряженный до 4 кВ. При разряде практически почти вся энергия, запасенная в конденсаторе, выделялась на проволочке в течение 10 мксек.

Оказалось, что при температурах не выше 2°С неочищенный жидкий НГ, налитый в пробирку с внутренним диаметром 12 мм, не взрывался под действием электрического разряда через погруженную в него алюминиевую проволочку, тогда как при более высоких температурах взрывы происходили безотказно. При тех же условиях стехиометрический раствор метанола в ТНМ взрывался только при температуре не ниже 50°С. Растворы бензола и гептана в ТНМ, напротив, взрывались даже в замерзшем состоянии (при температуре кипения азота). Очищенный от летучих примесей НГ взрывался при 0°С.

Электрический разряд через проволочку, при котором выделяется энергия в несколько десятков джоулей, представляет собою намного более сильное средство иницирования взрыва в ЖВВ, чем захлопывание камеры, когда выделяющаяся энергия не превосходит нескольких десятых долей джоуля. И если не удалось взорвать холодный раствор метанола в ТНМ электрическим разрядом, то возбуждение взрыва кавитацией тем более невозможно. При нагревании этого раствора его «собственная» чувствительность, не связанная с кавитацией, возрастает, но кавитация не может привести к иницированию взрыва, так как повышение упругости паров препятствует образованию горячих точек при захлопывании камер.

В растворах бензола и гептана в ТНМ, в очищенном НГ условия для возникновения очага взрыва при слабом иницировании и при охлаждении все еще остаются благоприятными. Поэтому влияние упругости паров на чувствительность к кавитационному иницированию взрыва в этих растворах не было замаскировано изменением «собственной» чувствительности в зависимости от температуры и проявилось вполне отчетливо.

Состав флегматизирующих летучих примесей в техническом НГ не изучался. По-видимому, в основном в нем присутствуют вода, метанол и воздух. При хранении

на воздухе в течение часа очищенный НГ снова приобретает свойства неочищенного: упругость паров над его поверхностью повышается и высокая чувствительность к кавитации постепенно утрачивается.

Поступила в редакцию  
18/IX 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гордеев, А. И. Сербинков, Я. К. Трошин. Докл. АН СССР, 1967, 172, 2.
2. В. Е. Гордеев, А. И. Сербинков, Я. К. Трошин. ПМТФ, 1967, 1.

УДК 541.126

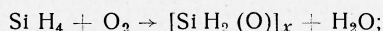
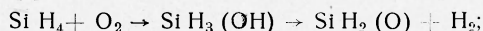
### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗРЫВООПАСНОСТИ МОНОСИЛАНА В СМЕСИ С ВОЗДУХОМ

А. Н. Баратов,  
Л. П. Вогман, Л. Д. Петрова  
(Москва)

Моносилан ( $\text{SiH}_4$ ) в силу специфичности своего строения обладает высокой реакционной способностью, повышенным сродством к кислороду и другим окислителям. Эти обстоятельства обуславливают исключительно высокую пожарную опасность моносилаана.

Известно [1], что  $\text{SiH}_4$  в атмосфере воздуха воспламеняется со вспышкой даже при температуре снижения воздуха. В избытке кислорода окисление моносилаана идет до конца с образованием твердой окиси кремния  $\text{SiO}_2$  [2] и носит цепной характер [3].

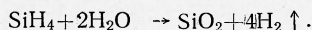
В качестве промежуточных продуктов окисления моносилаана получены полимерный просилан  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ , полимерный ангидрид кремнемуравьиной кислоты  $\{[\text{SiH}_2(\text{O})_2\text{O}]_x$  и другие полимерные кислородсодержащие моносилаана [1, 2, 4]. С учетом этих факторов предполагается, что окисление моносилаана осуществляется следующими путями [5]:



В атмосфере, обедненной кислородом, окисление идет с образованием промежуточных продуктов окисления  $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$  или  $\{[\text{SiH}_2(\text{O})_2\text{O}]_x$  [1]. В этом случае окисление может протекать без вспышки, и тогда наблюдается образование белого облака продуктов неполного окисления.

По данным другой работы [5], даже в кислороде, сильно разбавленном азотом или аргоном, и при температурах  $-70 \div -80^\circ\text{C}$  окисление  $\text{SiH}_4$  протекало очень интенсивно, со вспышкой, и при этом кислород потреблялся полностью.

Существенное влияние на окисление моносилаана оказывает влага, поскольку  $\text{SiH}_4$  сравнительно легко гидролизуется:



Вместе с тем следует отметить, что имеющиеся в литературе сведения по пожароопасным свойствам  $\text{SiH}_4$  отличаются ограниченностью и разноречивостью. Так, отсутствуют данные по предельному содержанию кислорода, при котором еще не происходит самовоспламенения  $\text{SiH}_4$ . Разноречивы сведения по температурным условиям самовоспламенения. Представляет также интерес изыскание добавок, флегматизирующих самовоспламенение  $\text{SiH}_4$ .

В настоящей работе приводятся результаты определения предела самовоспламенения моносилаана по кислороду при атмосферном давлении, температуры самовоспламенения моносилаана в различных азотнокислородных смесях, а также исследования