

О ХИМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КОМПОНЕНТОВ ТВЕРДЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ СМЕСЕЙ ПРИ УДАРЕ

А. В. Дубовик

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 117977 Москва, krupkin@chph.ras.ru

На примере двух взрывчатых смесей типа окислитель — горючее рассматривается вопрос о влиянии химических реакций между компонентами смеси на критические параметры возбуждения взрыва при ударе. Показано, что вклад реакций межмолекулярного взаимодействия в энергетический баланс смеси возрастает с величиной кислородного баланса окислителя. Соответственно увеличивается уровень чувствительности смеси к удару.

Ключевые слова: чувствительность, удар, взрыв, окислитель, горючее.

Как правило, чувствительность к механическим воздействиям твердой взрывчатой смеси типа окислитель — горючее выше чувствительности каждого из компонентов в отдельности [1]. Это объясняется химическим взаимодействием компонентов в очаге взрыва, благодаря которому температура очага становится гораздо больше той, которая обусловлена только механическим разогревом. Проведенные в [2] расчеты очаговых температур в смеси перхлората аммония с плексигласом при ударе подтвердили вывод о существенном повышении температуры в очаге разогрева вследствие химических реакций. Эти расчеты основаны на математической модели диссипативного разогрева и теплового инициирования взрыва заряда смесового взрывчатого вещества (ВВ), которая построена с учетом формальной кинетики протекания множества сложных химических реакций в системе окислитель — горючее.

Для практической реализации полученных сведений о чувствительности смесевых составов необходимо иметь ответы на ряд дополнительных вопросов, например: на каких реакциях базируется уровень чувствительности взрывчатой смеси к удару; какова роль реакций между химическими фрагментами распада окислителя в общем энергетическом балансе взаимодействия компонентов смеси; почему максимум чувствительности смеси часто не совпадает с максимумом ее калорийности. Ответы на эти и другие вопросы можно получить, сравнивая чувствительности смесевых систем с химическим взаимодействием компонентов

при ударе и систем с видимым отсутствием такового свойства. Важным инструментом такого сравнения являются теоретические и экспериментальные зависимости критических параметров инициирования взрыва (давления разрушения заряда p_{cr} и его начальной толщины h_{cr}) от состава смесей. Представляется удобным провести указанный анализ на примере смесей аммонийдинитрамида (АДН) и перхлората метиламина (ПМА) с полиметилметакрилатом (ПММА), о механической чувствительности которых имеются надежные экспериментальные данные [1, 3]. АДН характеризуется положительным кислородным балансом +26 %, в то время как ПМА, строго говоря, не должен быть окислителем для ПММА, так как он характеризуется отрицательным кислородным балансом –6,1 %. Поэтому смесь ПМА–ПММА рассматривалась в [1] как химически не взаимодействующая (в указанном выше смысле) при ударе. Однако в первичных продуктах термического распада ПМА присутствует хлорная кислота [4], являющаяся сильнейшим окислителем для ПММА. Именно с этой точки зрения полезно проанализировать смесь ПМА–ПММА с целью определения наличия или отсутствия в ней химического взаимодействия компонентов при ударе и его возможного влияния на процесс инициирования взрыва.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И ТЕПЛОТА ВЗРЫВА СМЕСЕЙ

Для смеси АДН–ПММА расчет теплоты взрыва по [5] дает зависимость $Q(\alpha)$, где α — массовая доля ПММА в смеси, которая хорошо аппроксимируется кусочно-линейной функцией: $Q_0 + (Q_{\max} - Q_0)\alpha/\alpha_s$ при $0 < \alpha < \alpha_s$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 03-32221).

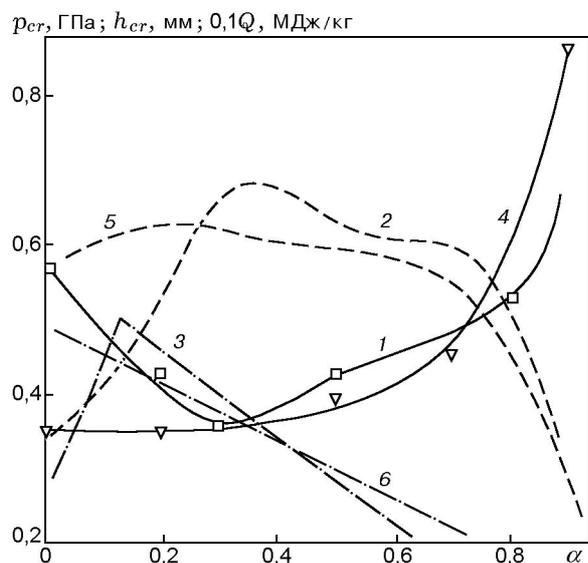


Рис. 1. Критические параметры и теплоты взрыва смесей в зависимости от содержания горючего:

АДН-ПММА: 1 — p_{cr} , 2 — h_{cr} , 3 — Q ; ПММА-ПММА: 4 — p_{cr} , 5 — h_{cr} , 6 — Q ; экспериментальные точки — данные [1, 3]

и $Q_{\max}(1 - \alpha)/(1 - \alpha_s)$ при $\alpha_s < \alpha < 1$. Здесь $Q_0 = Q(0) = 2,8$ МДж/кг — теплота взрыва АДН, значение $\alpha_s = 0,12$ соответствует энергетической стехиометрии смеси (нулевому кислородному балансу), $Q_{\max} = Q(\alpha_s) = 5,0$ МДж/кг — максимальная теплота взрыва смеси. На рис. 1 представлены зависимости $p_{cr}(\alpha)$, $h_{cr}(\alpha)$ и $Q(\alpha)$ для рассматриваемой смеси (кривые 1–3). Для АДН $p_{cr} = 0,57$ ГПа. С ростом α энергетика и чувствительность смеси увеличиваются до определенных пределов, но затем эти параметры начинают уменьшаться. Однако законы этих изменений существенно различны. Кривая $p_{cr}(\alpha)$ сначала снижается до минимума ($p_{\min} = 0,36$ ГПа при $\alpha_{\min} = 0,3$), а затем возрастает до 0,53 ГПа в точке $\alpha = 0,8$. При $\alpha = 0,9$ взрывы в смеси не фиксируются. Наличие характерного минимума на зависимости $p_{cr}(\alpha)$ свидетельствует о химическом взаимодействии между АДН и ПММА или продуктами их термического распада при ударе. Действительно, потенциальная химическая энергия смеси в широком диапазоне изменения α значительно превышает энергетика АДН. В точке максимума чувствительности смеси $Q_{\min} = 3,9$ МДж/кг, в эквивалентной точке смеси $\alpha_e = 0,45$ — $Q_e = 3,1$ МДж/кг. Взрывы еще наблюдаются при

$Q(0,8) = 1,1$ МДж/кг, но полностью отсутствуют при $Q(0,9) = 0,57$ МДж/кг.

Причина наблюдаемого несовпадения максимумов чувствительности и теплоты взрыва состоит, по всей видимости, в несоответствии энергетической и мольной стехиометрий реакций между компонентами смеси. Так, при $\alpha = \alpha_s$ на 1 моль ПММА приходится 6 молей АДН, в то время как при соотношении 1 : 1 ($\alpha = \alpha_e$), т. е. в ситуации, наиболее благоприятной для бимолекулярной реакции между АДН и ПММА, $Q_e = 0,62Q_{\max}$. В результате максимум чувствительности смеси находится в промежуточной точке α_{\min} , где $Q_e < Q_{\min} < Q_{\max}$. Взрывы полностью отсутствуют, когда соотношение окислителя и горючего составляет 1 : 11.

Зависимость теплоты взрыва смеси ПМА-ПММА от содержания плексигласа α аппроксимируется линейной функцией $Q_0(1 - \alpha)$, где $Q_0 = 4,90$ МДж/кг — теплота взрыва ПМА. Отсутствие максимума на зависимости $Q(\alpha)$, на первый взгляд, подтверждает вывод [1] об отсутствии химического взаимодействия в смеси ПМА-ПММА. Однако обратимся к рис. 1, на котором представлены зависимости $p_{cr}(\alpha)$, $h_{cr}(\alpha)$ и $Q(\alpha)$ для этой смеси (кривые 4–6). Если слабый максимум h_{cr} при $\alpha = 0,2$ как-то можно связать с ростом прочности смеси, то практическое постоянство давления p_{cr} в широком диапазоне значений $0 \leq \alpha \leq 0,4$ объяснить только высокой чувствительностью самого ПМА, как это сделано в [1], нельзя. Действительно, если бы ПММА был простым инертным компонентом для ПМА, то значение p_{cr} заметно возрастало бы уже при $\alpha \leq 0,1$, следуя линейному спаду зависимости $Q(\alpha)$, согласно [6]. Заметим также, что быстрый рост p_{cr} начинается лишь при $\alpha_e > 0,43$. Рассмотренные факты свидетельствуют о том, что химическое взаимодействие в смеси ПМА-ПММА при ударе, очевидно, происходит, однако оно не столь заметно и проявляется не в том качестве, как в смеси АДН-ПММА или тем более в смеси перхлората аммония с ПММА [1, 2].

Из рассмотренных данных следует весьма важный для практики вывод об отсутствии корреляции между чувствительностью к удару и теплотой взрыва смеси. Как правило, максимум чувствительности располагается не в точке максимальной калорийности смеси, а сдвинут от нее в область отрицательных значений кислородного баланса, но не далее точки эк-

вимолярного состава смеси. Однако с увеличением кислородного баланса окислителя максимум чувствительности сдвигается к точке максимальной теплоты взрыва смеси.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ВО ВЗРЫВЧАТЫХ СМЕСЯХ ПРИ УДАРЕ

Для оценки влияния химических реакций между компонентами смеси на показатели ее чувствительности к удару были выполнены расчеты критических параметров инициирования взрыва с использованием математической модели [2]. В соответствии с этой моделью взрывчатая смесь представляет собой механически однородный континуум, в котором равномерно распределены частицы горючего и окислителя. Механическое поведение данной системы описывается моделью несжимаемого вязкопластического тела с однородным распределением скоростей частиц вдоль потока. Предполагается, что прочность заряда зависит от его деформации, и при некоторой критической ее величине заряд разрушается. При этом часть запасенной в ударнике энергии трансформируется в тепло, расходуемое на нагрев фрагментов разрушения заряда, а оставшаяся часть затрачивается на разброс вещества из зоны сжатия. Разогрев отдельных частиц заряда существенно неоднороден, так как вязкость тела зависит от давления и температуры, которые неодинаковы в разных участках деформируемого заряда.

Исследуемое вещество в виде тонкого слоя располагается между плоскопараллельными поверхностями ударника и наковальни, по которым наносится вертикальный удар с заданной энергией. Растекание слоя рассматривается в цилиндрической системе координат. Из уравнения неразрывности получены законы движения пробных (лагранжевых) частиц. При численном интегрировании уравнений движения и энергии прослеживалось движение наиболее «горячей» частицы в потоке, в которой согласно тепловой теории воспламенения впервые начинается химическая реакция между горючим и окислителем. Эта высокотемпературная гидродинамическая частица отождествляется с физически реальным очагом диссипативного разогрева вещества. Предполагается, что в очаге разогрева распределения температур, давлений и концентраций реагирующих веществ однородны, причем на однородность распределений не влияют химические реакции

и теплоотвод через поверхность очага. Скорости реакций между компонентами смеси или продуктами их термического распада определяются законом действующих масс, а константы скоростей реакций зависят от температуры по закону Аррениуса. Развитие реакции из возникшего очага не рассматривается, так как считается, что в критических условиях удара возникновение взрыва в «горячей точке» неизбежно приводит к взрыву всего заряда.

Обоснуем качественно возможность использования методов теоретической макрокинетике, разработанных для описания закономерностей протекания химических реакций в газовых и жидкофазных системах [7], для анализа химических процессов между компонентами твердой взрывчатой смеси при ударе. Известно, что на химические реакции между твердыми телами существенно влияет диффузия реагентов, которая часто и определяет скорость реакции в целом. Однако при нормальной или даже повышенной температуре скорость диффузии в твердом теле невелика. Поэтому спрессованная до высокой плотности таблетка из смеси окислителя и горючего самопроизвольно не взрывается при достаточно длительном хранении.

Ситуация существенно меняется при быстром разрушении таблетки ударом и последующем пластическом течении вещества. Отметим, что в любом выделенном объеме смеси, как правило, пластически деформируются оба компонента, так что возникающий поток вещества можно считать физически однородным. Действительно, механическое перемешивание текучих компонентов смеси происходит в течение весьма короткого промежутка времени $t_s \sim d/u \approx 10^{-4} \text{ м}/10^2 \text{ м/с} = 10^{-6} \text{ с}$ (d — дисперсность смеси, u — скорость радиального потока). Оно заведомо меньше характерного времени разрушения заряда $t_f \sim h/w \approx 10^{-3} \text{ м}/10^2 \text{ м/с} = 10^{-5} \text{ с}$ (h — толщина слоя, w — скорость контактной поверхности ударника). Таким образом, уже в начале разрушения таблетки горючее и окислитель на микроскопическом уровне равномерно распределены по рассматриваемому (локальному) объему смеси в соответствии с их исходной стехиометрией.

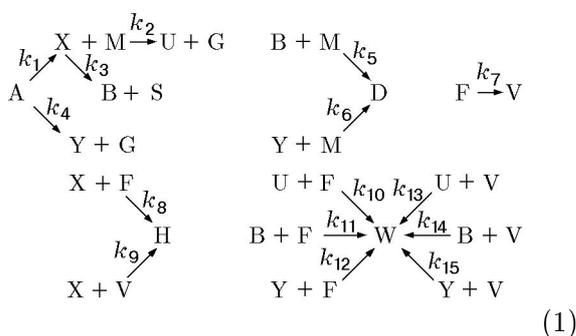
В полученной квазижидкой среде скорость диффузии на порядок больше, чем в твердом теле. Однако и в этом случае нельзя утверждать, что скорость реакции между ком-

понентами смеси контролируется диффузией реагентов. Из-за больших возмущений потока вследствие незначительного перекося удара, взаимодействия с мельчайшими неоднородностями на поверхности ударника, обтекания твердых частиц и т. д. перенос вещества существенно ускоряется, и в предельном случае развитого пластического течения диффузия вообще перестает контролировать скорость реакции в смеси. Представляется, что хорошо перемешанная текучая смесь подобна жидкой или газофазной реагирующей смеси, химическая реакция в которой протекает в результате прямых соударений молекул, если их энергии достаточно для прохождения через активационный барьер.

Таким образом, главными условиями для инициирования химической реакции в локальном объеме смеси твердых веществ при ударе являются переход вещества в состояние развитого пластического течения при механическом разрушении исходного образца, быстрое образование хорошо перемешанного квазизжидкого потока и его высокий диссипативный разогрев, определяющий энергию реагирующих частиц.

Смесь АДН с ПММА

При рассмотрении кинетической схемы реакций в горячей точке между АДН и ПММА учитывался двухканальный режим термического распада АДН [8, 9], представленный на схеме:



Предполагалось, что по первому каналу реакция главным образом протекает на неоднородностях поверхности кристаллов. Здесь АДН сначала разлагается по закону реакции 1-го порядка со скоростью, определяемой константой k_1 . Начальными продуктами распада АДН по первому каналу реакции являются динитразовая кислота (ДНК) и аммиак (М). В свою очередь, ДНК разлагается с константой k_3 на

высокоактивные азот- и кислородсодержащие продукты (В, азотный ангидрид, низшие оксиды азота и собственно кислород), а также нейтральные продукты (S, вода и азот), которые в дальнейших реакциях участия не принимают. Не исключено, что ДНК может непосредственно взаимодействовать с аммиаком, давая кислородсодержащие (U) и нейтральные (G) продукты (константа скорости реакции k_2). Очевидно, что распад АДН по первому пути протекает при сравнительно низкой температуре среды. При повышенной температуре АДН распадается преимущественно по второму каналу реакции с константой скорости k_4 , причем здесь реагируют главным образом малодефектные внутренние участки кристаллов. Основным продуктом высокотемпературного распада АДН являются высокоактивный кислород (Y) и нейтральные вода и азот (продукт G). Возможны еще бимолекулярные взаимодействия продуктов В (с константой скорости k_5) и Y (константа k_6) с аммиаком М, в результате которых образуется конечный продукт реакции (D).

Реакции 1–6, обозначенные так в соответствии с их константами скоростей, составляют группу внутримолекулярных взаимодействий, поскольку они протекают практически в пределах размеров одной молекулы АДН. Группу межмолекулярных взаимодействий 8–15 составляют реакции, протекающие в пределах нескольких размеров молекул АДН и ПММА. Эта группа реакций объединяет химические взаимодействия продуктов распада окислителя (А) с самим горючим веществом (F) или с продуктами его распада (пиролиза) (V), образующимися согласно реакции 7.

Как видно из схемы (1), промежуточными продуктами распада А и F являются соответственно X, U, B, Y, M и V. Конечные продукты их взаимодействий составляют G, S, D, H и W. Последняя пара продуктов получается в межмолекулярных реакциях между окислителями X, U, B, Y и горючими F, V. Во всех реакциях активационные параметры определялись со стороны окислителей. В реакциях 1-го порядка константы скоростей k_1, k_3, k_4, k_7 записывались в виде $k_i = Z_i \exp(-E_i/RT)$. В случае бимолекулярных реакций 5, 6, 8–15 использовалась «псевдомономолекулярная» запись констант $k_i = (Z_i M_{i,j} / \rho_{i,j}) \exp(-E_i/RT)$, где $M_{i,j}$ — приведенная молекулярная масса реагирующих частиц, $\rho_{i,j}$ — плотность соот-

ветствующей смеси реагентов, R — универсальная газовая постоянная, T — температура среды, Z_i и E_i — предэкспонент и энергия активации термического распада окислителя.

В соответствии со схемой (1) можно составить систему из 13 обыкновенных дифференциальных уравнений 1-го порядка, описывающих химическое взаимодействие А и F. Однако линейно независимых уравнений в ней будет только 11, по числу независимых реакций. Недостающие два соотношения между неизвестными величинами определялись из уравнений материального баланса, также вытекающих из схемы (1):

$$2X + Y + B + U + M + S + 2G + 2D + \\ + 2H + 2W + 3A = 3A_0, \quad (2)$$

$$V + H + W + F = F_0,$$

где A_0 и F_0 — начальные концентрации АДН и ПММА в смеси, причем мольная доля горючего $\mu = F_0/(F_0 + A_0)$. Она связана с массовой долей горючего α соотношением $\mu = (1 + (1 - \alpha)M_F/\alpha M_A)^{-1}$, где M_A и M_F — молекулярные массы АДН и ПММА соответственно. Отсюда находим значения $A_0 = (1 - \alpha)\rho_0/M_A$ и $F_0 = \alpha\rho_0/M_F$, где ρ_0 — начальная плотность смеси. Текущие значения А и F определялись из (2).

Система химических уравнений решалась совместно с уравнениями пластической деформации тонкого слоя смесового вещества в результате удара по нему грузом с заданной энергией $\varepsilon_0 = 24,5$ Дж (масса груза 10 кг, жесткость удара 0,25 МН/мм). При расчетах критических параметров инициирования взрывчатой смеси варьировались начальная толщина слоя h_0 и положение пробной частицы r_0 . При силовом воздействии груза давление в слое возрастает практически линейно во времени и при некотором значении p_0 осевая деформация слоя вызывает малое разупрочнение заряда, что приводит к увеличению деформации и дальнейшему разупрочнению слоя. Процесс деформационного разупрочнения и результирующего спада давления протекает лавинообразно за счет энергии, запасенной в системе нагружения до начала процесса, и заканчивается разрушением заряда за время порядка 10 мкс. К концу разрушения под ударником остается тонкий слой вещества толщиной $h_{fin} < h_0$. Далее

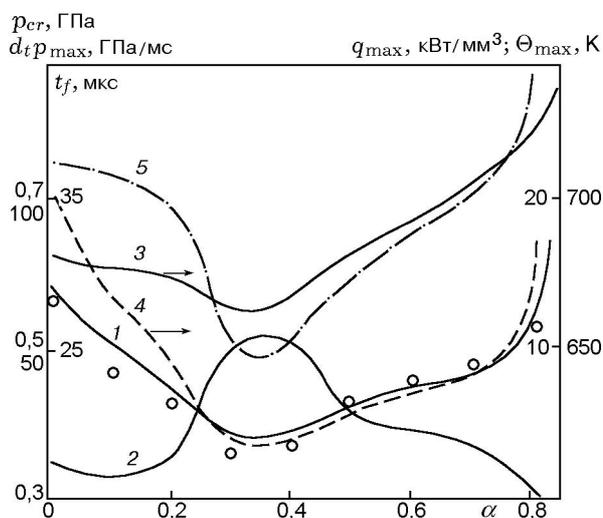


Рис. 2. Термомеханические параметры разрушения зарядов из смеси АДН–ПММА в зависимости от содержания горючего:

1 — p_{cr} ; 2 — t_f ; 3 — Θ_{max} ; 4 — q_{max} ; 5 — $(di p)_{max}$; точки — экспериментальные значения p_{cr}

давление вновь возрастает, если энергия груза еще достаточно велика. Время спада давления (t_f) от начального значения p_0 до конечного p_{fin} определялось по изменениям знака производной dp/dt . С началом пластического течения слоя частицы вещества перемещаются к его периферии, испытывая нагрев вследствие необратимой деформации заряда. Отбор наиболее горячей частицы проводился по локальным величинам доли периода индукции взрыва $f(t)$. В критических условиях удара все частицы в потоке характеризуются величиной $f < 1$ и лишь одна из них взрывается ($f \geq 1$), если за рассматриваемый период времени она не выходит за пределы ударника. Начальная толщина заряда при критических условиях инициирования взрыва называется критической (h_{cr}), критическим давлением (p_{cr}) считается то, при котором начинается разрушение. В координатах p_0 – h_0 давление разрушения зависит от толщины слоя по гиперболическому закону. Взрывы при ударе имеют место в случае $h_0 \leq h_{cr}$ и $p_0 \geq p_{cr}$. В эксперименте критические условия возбуждения взрыва ударом определяются по такому же принципу [1].

Температура $T(t)$ в любой частице заряда складывается из температуры механического (диссипативного) разогрева $\Theta(t)$ и температуры $T_{ch}(t)$, создаваемой химической реакцией («химический» разогрев). Произвольно по

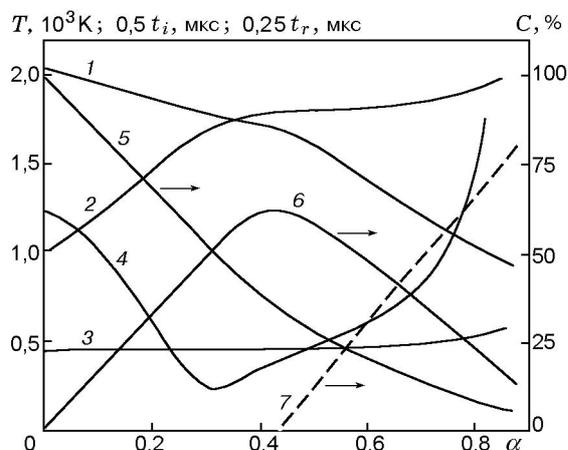


Рис. 3. Химико-кинетические параметры реакций при разрушении зарядов из смеси АДН-ПММА в зависимости от содержания горючего:

1 — T_{\max} ; 2 — t_r ; 3 — T_i ; 4 — t_i ; 5 — мольное содержание продуктов внутримолекулярных реакций; 6 — мольное содержание продуктов межмолекулярных реакций; 7 — мольное содержание не вступившего в реакцию продукта разложения горючего V

лагалось, что реакция в «горячей точке» начинается при некоторой температуре $T = T_i$ такой, что $T_i - \Theta > 0,1$ К, а заканчивается, когда мольные концентрации конечных продуктов реакций изменяются меньше чем на 0,1 %. Поэтому определяемое таким образом время реакции t_r характеризуется наименьшей точностью. На рис. 2 приведены расчетные и экспериментальные (точки) значения критического давления p_{cr} , времени разрушения заряда t_f , максимальной скорости спада давления $(dtp)_{\max}$, максимальной скорости объемного тепловыделения (мощности пластической деформации) q_{\max} и максимальной температуры Θ_{\max} в горячей точке заряда в зависимости от массовой доли горючего α в смеси АДН-ПММА.

Как и следовало ожидать, значения t_f коррелируют с критической толщиной заряда h_{cr} , поскольку энергия удара была фиксирована. Также наблюдается взаимная корреляция функциональных величин p_{cr} , $(dtp)_{\max}$, q_{\max} и Θ_{\max} . Рассмотренное поведение кривых и наличие у них единой точки экстремумов α_{\min} объясняются тем, что они связаны между собой простыми диссипативными соотношениями вида $dtp \sim p/t \sim q$, $t \sim h/p$, $T \sim qt$ и др.

Изменение химико-кинетических парамет-

ров реакций в критических условиях удара показано на рис. 3. Сделаем замечания относительно выбора активационных параметров реакций в схеме (1). Исходя из различия скоростей распада АДН при низких и высоких температурах были выбраны соответствующие значения параметров активации: $E_1 = 60$ кДж/моль, $E_4 = 85$ кДж/моль и $Z_1 = Z_4 = 10^{10}$ с⁻¹. Поскольку процессы распада АДН и ДНК имеют ряд общих закономерностей, активационные параметры разложения ДНК и реакций с ее участием характеризовались значениями, близкими к указанным выше для распада АДН: $E_3 = E_8 = E_9 = 70$ кДж/моль, $Z_3 = Z_8 = Z_9 = Z_1$. В предварительных расчетах было установлено, что теоретические величины критических параметров инициирования смесей хорошо согласуются с экспериментальными, если положить скорости реакций с участием аммиака небольшими или вообще пренебречь ими, как это было сделано в [3]. Поэтому во внутримолекулярных реакциях 2, 5, 6 были выбраны следующие параметры активации: $E_2 = 110$ кДж/моль, $Z_2 = 10^{10}$ с⁻¹, $E_5 = E_6 = 120$ кДж/моль, $Z_5 = Z_6 = 10^8$ с⁻¹. Заметим, однако, что в любом случае включение М в схему (1) снижает максимальную температуру реакции T_{\max} , поскольку освобождаемая химическая энергия распределяется на большее число реагентов.

Межмолекулярные реакции 10–15 активных кислородсодержащих частиц, напротив, характеризовались высокими значениями констант скоростей при сравнительно низких величинах активационных барьеров. Для всех них были взяты значения $E_{10} = \dots = E_{15} = 50$ кДж/моль и $Z_{10} = \dots = Z_{15} = 10^{13}$ с⁻¹. Наконец, предполагалось, что ПММА быстро разлагается только при достаточно высоких температурах. Поэтому выбраны значения $E_7 = 180$ кДж/моль и $Z_7 = 10^{16}$ с⁻¹.

Обращаясь к рис. 3, приведем сначала характеристики распада АДН (расчетное значение $p_{cr} = 0,59$ ГПа). Он начинается с задержкой времени $t_i = 2,5$ мкс после наступления разрушения заряда при температуре $T_i \approx \Theta_i = 460$ К и заканчивается спустя время $t_r = 4,0$ мкс. Максимальная температура реакции $T_{\max} = 2024$ К. Конечные продукты реакции составляют нейтральные вещества (вода, азот, S + G = 35,1 %), аммиак (M = 31,4 %) и кислородсодержащие продукты распада ДНК (B = 31,5 %). Из остальных продуктов, состав-

ляющих около 2 % их общего количества, отметим только $Y = 1,9$ %. Максимальное мольное содержание ДНК в ходе реакции достигает $X_{\max} = 38,1$ %.

При $\alpha > 0$ наблюдается монотонное уменьшение T_{\max} , сначала сравнительно медленное до точки α_{\min} , затем быстрое, так что при $\alpha = 0,9$ суммарная температура горячей точки $T_{\max} \approx 900$ К практически сравнивается с температурой диссипативного разогрева Θ_{\max} . Экстраполяция кривых $t_f(\alpha)$ и $t_r(\alpha)$ в область значений $\alpha > 0,8$ показывает, что при $\alpha = 0,9$ время реакции превышает время разрушения заряда. Таким образом, при $\alpha > 0,8$ химическое тепловыделение не вносит вклада в температуру «горячего» очага, в силу чего взрывная реакция уже неспособна распространяться за его пределы, где диссипативный разогрев вещества еще меньше.

Отметим некоторые особенности поведения кривых на рис. 3. Прежде всего, видно, что температура начала реакции T_i практически постоянна во всем диапазоне значений α . Это объясняется одинаковым происхождением реакций в критических условиях инициирования взрыва в смесях с заданными свойствами компонентов. Все они начинаются с низкотемпературного распада окислителя, запускающего вторичные реакции внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Напротив, время задержки взрыва t_i имеет характерный минимум в точке α_{\min} , соответствующий экстремумам кривых на рис. 2 и связанный с химическим взаимодействием компонентов. Как следует из рис. 3, доля продуктов межмолекулярных реакций (кривая 5) быстро возрастает с величиной α , достигая значения 0,63 в точке α_e , но затем убывает, поскольку калорийность смеси снижается и температура реакции уменьшается. Также закономерно уменьшается с величиной α и доля продуктов внутримолекулярных реакций (кривая 6). После прохождения точки α_e начинается быстрый рост содержания $V(\alpha)$ — не вступившего в реакцию продукта распада ПММА. Содержание продуктов межмолекулярных взаимодействий начинает превышать содержание продуктов внутримолекулярных взаимодействий только при $\alpha > \alpha_{\min}$. В противном случае наблюдается обратное соотношение между ними. Время реакции t_r , возрастающее по мере приближения смеси к эквимолярному составу, далее продолжает возрастать, но весьма медленно по той же причине обеднения сме-

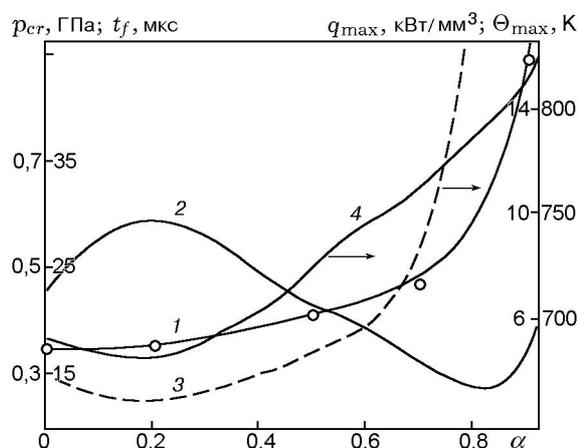


Рис. 4. Термомеханические параметры разрушения зарядов из смеси ПМА–ПММА в зависимости от содержания горючего:

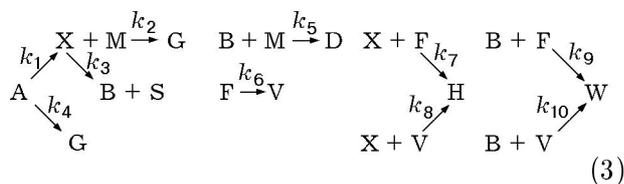
1 — p_{cr} ; 2 — t_f ; 3 — Θ_{\max} ; 4 — q_{\max} ; точки — экспериментальные значения p_{cr} .

си и результирующего уменьшения температуры взрывного процесса.

Смесь ПМА с ПММА

Параметры термомеханических величин в критических условиях удара по смеси ПМА–ПММА изменяются в зависимости от α (рис. 4) аналогично рассмотренным выше для смеси АДН с ПММА. Исключение составляет случай больших значений $\alpha > 0,8$, где наблюдается увеличение времени разрушения заряда t_f . Здесь происходит смена механизма разрушения (и инициирования взрыва) образца с (преимущественно) хрупкого на вязкий. Если при $\alpha \leq 0,8$ максимальная деформация заряда при ударе составляет $1 - h_{fin}/h_0 \approx 0,35$, то при $\alpha = 0,9$ она достигает 0,95. Диссипируемая энергия в единице объема образца увеличивается при этом в 10^3 раз. Для инициирования взрыва в этом случае необходимо иметь значительную энергию в системе нагружения, которая может быть получена только при использовании образцов малой толщины, на которых достигаются достаточно высокие давления удара. Поэтому большое значение критического давления ($p_{cr} = 0,9$) объясняется не только сильным разбавлением исходного вещества неэнергоемким компонентом, но и адекватным увеличением пластических свойств смеси.

Характеристики химических реакций в смеси ПМА–ПММА при ударе рассчитывались в соответствии со следующей схемой:



Она выводится из схемы (1) при условиях $U = Y = 0$, $k_6 = k_9 = k_{10} = k_{12} = k_{13} = k_{15} = 0$. Здесь внутримолекулярные взаимодействия представлены реакциями 1–5, межмолекулярные — реакциями 7–10. Предполагалось, что распад ПМА протекает в двухканальном режиме [4]: при низких температурах он преимущественно разлагается на хлорную кислоту (X) и метиламин (M), которые могут взаимодействовать между собой с константой скорости k_2 . Однако X может параллельно разлагаться на высокоактивный хлор- и кислородсодержащий продукт В и нейтральный продукт S. При высоких температурах ПМА разлагается до конечных нейтральных продуктов G. Окислительные продукты распада X и В вступают во взаимодействие с ПММА и продуктом его пиролиза V, при котором получают конечные продукты H и W. Согласно (3) составляется система из 10 кинетических уравнений сложных независимых реакций, которая дополняется двумя соотношениями материального баланса.

В отличие от схемы (1), в которой предполагалось слабое взаимодействие окислительных продуктов с аммиаком, в данной схеме предполагается фактическое равноправие всех реакций, включая реакции с метиламином M. Поэтому все значения Z_i (кроме $i = 6$) полагаются равными 10^{12} с^{-1} . С учетом сказанного относительно высоко- и низкотемпературных режимов распада ПМА положим $E_1 = 100 \text{ кДж/моль}$, $E_4 = 120 \text{ кДж/моль}$, для реакций с участием X полагаем $E_2 = E_3 = E_7 = E_8 = 110 \text{ кДж/моль}$, в реакциях с участием В принимаем $E_5 = E_9 = E_{10} = 100 \text{ кДж/моль}$. Как и ранее, для ПММА имеем $Z_6 = 10^{16} \text{ с}^{-1}$ и $E_6 = 180 \text{ кДж/моль}$.

С указанными термоактивационными параметрами реакций рассчитаны характеристики распада ПМА в критических условиях удара: $p_{cr} = 0,36 \text{ ГПа}$, $t_f = 23 \text{ мкс}$, $\Theta_{max} = 683 \text{ К}$, $q_{max} = 4,0 \text{ кВт/мм}^3$. Химическая реакция в горячей точке начинается при температуре $T_i = 628 \text{ К}$ через 4,3 мкс после начала разрушения заряда и заканчивается спустя 17,3 мкс при температуре $T_{max} = 1919 \text{ К}$.

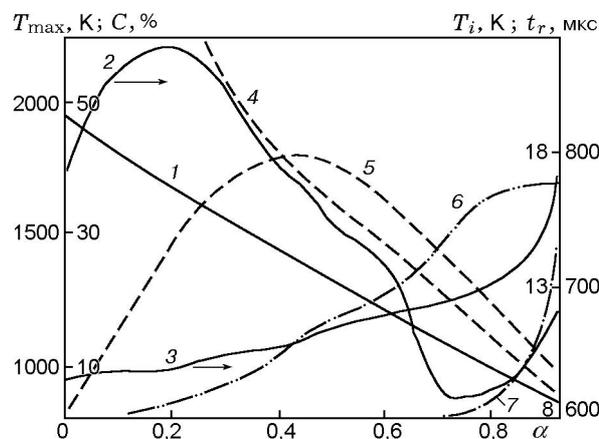


Рис. 5. Химико-кинетические параметры реакций при разрушении зарядов из смеси ПМА–ПММА в зависимости от содержания горючего:

1 — T_{max} ; 2 — t_r ; 3 — T_i ; 4 — мольное содержание продуктов внутримолекулярных реакций; 5 — мольное содержание продуктов межмолекулярных реакций; 6 — мольное содержание не вступившего в реакцию продукта разложения горючего V; 7 — мольное содержание не вступившего в реакцию горючего F

Мольное содержание конечных продуктов реакции: $S + G = 44,8 \%$, $D = 55,2 \%$. В ходе реакции максимальные содержания окислительных продуктов распада ПМА составляют $X_{max} = 39,8 \%$, $B_{max} = 10,8 \%$, максимум концентрации метиламина $M_{max} = 25,5 \%$.

На рис. 5 представлены результаты расчетов химико-кинетических параметров реакций в смесях ПМА–ПММА при критических условиях инициирования взрыва. Прежде всего, отметим практически линейный спад температуры $T_{max}(\alpha)$, соответствующий виду спадающей кривой $Q(\alpha)$ для этой смеси (см. рис. 1). Очевидно, тепловыделение всех внутри- и межмолекулярных взаимодействий недостаточно компенсирует потери энергии смеси вследствие введения в нее неэнергоемкого компонента. Однако эти реакции протекают и именно из-за них величина p_{cr} практически постоянна в интервале $[0, \alpha_e]$. В эквимольной точке смеси максимальна концентрация продуктов межмолекулярных реакций (W + H). С уменьшением их значений при $\alpha > \alpha_e$ наблюдается быстрый рост давления p_{cr} .

Общее содержание продуктов внутримолекулярных взаимодействий монотонно снижается от 100 % при $\alpha = 0$ до 5,1 % при $\alpha = 0,9$. Содержание продуктов межмолекулярных взаимодействий максимально (39,1 %) при $\alpha = \alpha_e$,

и далее при $\alpha > \alpha_e$ оно постоянно превышает содержание продуктов внутримолекулярных взаимодействий. Как и в случае со смесью АДН–ПММА, взрывы рассматриваемой смеси при ударе прекращаются при полном исчерпании возможностей химических реакций для поддержки диссипативного тепловыделения в горячей точке заряда. Так, при $\alpha > 0,9$ имеем $T_{\max} \approx \Theta_{\max}$ и $t_r \approx t_f$. Содержание не вступающего в реакцию горючего $F \rightarrow 100\%$ при $\alpha \rightarrow 1$.

КРАТКОЕ ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Было установлено, что хорошее согласие теории с экспериментом по чувствительности смесей получается при использовании в расчетах представлений о двухканальном режиме распада окислителей — высоко- и низкотемпературном. Причем низкотемпературный распад, при котором образуется активная кислота и соответствующее основание, приводит к серии реакций внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Последние из них, протекающие при наличии достаточно реакционноспособного горючего, ответственны за наблюдаемое возрастание чувствительности смеси АДН–ПММА. Они же препятствуют естественному уменьшению чувствительности смеси ПМА–ПММА, особенно при $\alpha < \alpha_e$.

Для иллюстрации сказанного рассмотрим рис. 6, на котором приведены результаты расчета зависимостей $T_{ch}(\alpha)$, $T_{inter}(\alpha)$ и $T_{intra}(\alpha)$ для двух указанных выше смесей, где T_{inter} — температура продуктов реакции, связанная с химическим тепловыделением от межмолекулярных реакций в очаге взрыва, T_{intra} — то же при внутримолекулярных взаимодействиях, причем $T_{ch} = T_{inter} + T_{intra}$ (суммарная температура $T = T_{ch} + \Theta$). Из рисунка следует, что 1) в отсутствие межмолекулярных реакций «химическая» температура уменьшалась бы быстрее с ростом α , чем при их наличии (см. кривые 2, 1, для смеси АДН–ПММА и 5, 4 для ПМА–ПММА); 2) температура T_{inter} достигает максимумов 365 К для смеси АДН–ПММА и 290 К для ПМА–ПММА в точке α_e , с которой начинается быстрый рост величин p_{cr} ; 3) для смеси АДН–ПММА повсюду $T_{inter} < T_{intra}$; для смеси ПМА–ПММА $T_{inter} < T_{intra}$ только при $\alpha < 0,6$, при всех $\alpha > 0,6$, выполняется обратное неравенство.

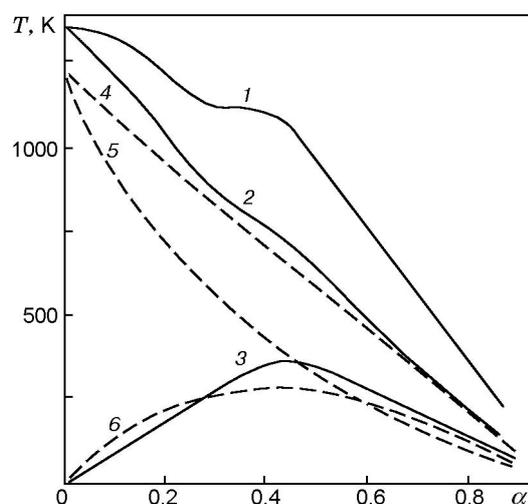


Рис. 6. Температуры продуктов реакции, связанные с химическим тепловыделением, в зависимости от содержания горючего:

АДН–ПММА: 1 — суммарная «химическая» температура T_{ch} , 2 — температура внутримолекулярных реакций T_{intra} , 3 — температура межмолекулярных реакций T_{inter} ; ПМА–ПММА: 4 — T_{ch} , 5 — T_{intra} , 6 — T_{inter}

Из приведенных данных можно сделать следующие выводы: 1) тепловыделение реакций химического взаимодействия компонентов рассмотренных взрывчатых смесей существенно увеличивает температуру горячего очага при ударе; 2) реакции межмолекулярных взаимодействий в целом сильнее повышают очаговую температуру в смеси АДН–ПММА, чем в смеси ПМА–ПММА. Заметим, однако, что при $\alpha < 0,3$ температура межмолекулярных реакций в смеси ПМА–ПММА несколько выше, чем в смеси АДН–ПММА.

Таким образом, полученные результаты исследований однозначно свидетельствуют о том, что реакции химического взаимодействия горючего с окислителем в очаге взрыва играют решающую роль в увеличении чувствительности смеси АДН–ПММА к удару. В случае смеси ПМА–ПММА, в которой ПМА формально не является окислителем, реакции химического взаимодействия между компонентами смеси не только идут, но играют важную роль, препятствуя быстрому снижению чувствительности ПМА вследствие введения в смесь неэнергоемкого компонента. Температура межмолекулярного взаимодействия T_{inter} (или соответствующая величина энергии $Q_{inter} \sim T_{inter}$), исчисляемая в абсолютных или отно-

сительных единицах, которая возрастает в общем случае с увеличением кислородного баланса (равно как и кислородного коэффициента) окислителя и реакционной способности горючего, может рассматриваться как количественная характеристика эффективности химического взаимодействия между компонентами смеси при инициировании взрыва ударом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпухин И. А., Боболев В. К., Балинец Ю. М. и др. О некоторых особенностях возбуждения взрыва ударом и детонационной способности смесей окислитель — горючее // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 2. С. 140–146.
2. Дубовик А. В. Модель инициирования смешанных твердых взрывчатых систем ударом // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 6. С. 118–126.
3. Dubovik A. V., Teselkin V. A. Sensitivity to impact of ammoniumdinitramide with polymethylmetacrylate // Energetic Materials: Proc. 34th Intern. Annual Conf. of ICT, 2003. Karlsruhe, FRG, 2003. P. 245 (1–6).
4. Коробан В. А., Гук В. П. и др. О влиянии заместителей в катионе на распад перхлоратов аммониевых оснований // Химическая физика конденсированных взрывчатых систем: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1979. Вып. 104. С. 44–51.
5. Пепекин В. И., Махов М. Н., Лебедев Ю. А. Теплоты взрывчатого разложения индивидуальных ВВ // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232, № 4. С. 852–855.
6. Дубовик А. В. Расчет показателей чувствительности твердых ВВ к удару // Докл. АН СССР. 1986. Т. 268, № 2. С. 377–380.
7. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1962.
8. Павлов А. Н., Гребенников В. Н. и др. Термическое разложение аммонийдинитрамида и механизм аномального распада солей динитрамида // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 1. С. 50–54.
9. Vyazovkin S., Wight C. A. Ammonium dinitramide: kinetics and mechanism of thermal decomposition // J. Phys. Chem. Ser. A. 1997. V. 101, N 31. P. 5653–5658.

Поступила в редакцию 10/IX 2003 г.