

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ФЛЕГМАТИЗАТОРОВ ВО ВЗРЫВЧАТЫХ СОСТАВАХ ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ

Н. П. Логинов, С. Н. Суркова

Самарский государственный технический университет, 443010 Самара, fctpm@samgtu.ru

Исследован механизм действия флегматизаторов во флегматизированных нитроаминных механических нагрузках. Рассмотрены существующие представления о влиянии флегматизаторов на чувствительность высокоэнергетических материалов к удару, трению, вибрации, и отмечена недостаточность экспериментальных доказательств этого влияния. Приведены результаты экспериментов по оценке флегматизирующего эффекта у октогена с различными флегматизаторами.

Ключевые слова: флегматизация, нитроамины, чувствительность, реакция, разложение, удар, трение, вибрация.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время флегматизация является одним из основных способов регулирования чувствительности высокоэнергетических материалов (ВЭМ) к механическим воздействиям и ударной волне.

Наиболее исследован процесс флегматизации для таких широко применяемых в промышленности ВЭМ, как нитрат целлюлозы (НЦ) и циклотриметилентринитроамин (гексоген). Необходимость более глубокого исследования влияния добавок на процессы разложения и взрыва этих и других ВЭМ вызвана потребностью эффективного управления чувствительностью флегматизированных ВЭМ (ФВЭМ) при минимальном содержании флегматизаторов.

Считается [1–7], что снижение чувствительности ФВЭМ к удару, трению, ударной волне связано с изменением физико-механических и теплофизических свойств ВЭМ при введении в них разного количества флегматизаторов (1 ÷ 20 мас. %). Поэтому флегматизаторы должны обладать низкими температурами плавления, высокими температурами воспламенения, повышенной пластичностью, негигроскопичностью, низкой прочностью при механических воздействиях, низкими коэффициентами внешнего трения, хорошим смазочным действием, высокой физической и химической стойкостью.

Добавление в ВЭМ инертных веществ в качестве флегматизаторов даже в количестве 3 ÷ 5 мас. % существенно снижает их энергетические характеристики (скорость детона-

ции, теплоту взрыва, бризантность и работоспособность), что снижает эффективность применения таких ФВЭМ на практике. Поэтому существует проблема поиска более эффективных флегматизаторов для твердых ВЭМ с учетом не только их физических и механических свойств, но и химического состава флегматизатора.

В работах [1–7] теоретические представления о механизме действия флегматизаторов в ФВЭМ опираются на выводы тепловой теории возбуждения взрыва и гидродинамической теории детонации. При ударном воздействии на ВЭМ в последнем возникают напряжения, которые вызывают упругую и неупругую деформацию и разрушение образцов взрывчатого вещества (ВВ), что, в свою очередь, приводит к возникновению локальных разогревов, иногда называемых «горячими точками». Их размеры составляют $\approx 10^{-5} \div 10^{-6}$ см [1–4]. Температура в очагах разогрева рассчитывалась теоретически и оказалась равной 700 ÷ 900 К при адиабатическом периоде индукции порядка 10^{-5} с [3–5]. В реальных условиях ее не удалось точно измерить из-за высокой скорости процессов в ВЭМ при ударе и быстром сдвиге.

Отличие механизмов возбуждения взрыва при хрупком разрушении и вязкопластическом течении наиболее четко проявляется в гексогенсодержащих ФВЭМ при увеличении содержания в них таких флегматизаторов, как парафин (называемых также низкомолекулярными добавками). При увеличении содержания парафина до 5 % чувствительность этого ФВЭМ к удару понижается, а при большей концентрации

(до 10 %) — повышается [6].

В работе [1], где изучался состав гексоген — парафин при ударе на копре, обнаружено, что в приборе с затрудненным течением образца состав имеет повышенную чувствительность к удару, а в приборе со свободным течением образца его чувствительность уменьшается. При малом содержании парафина энергия неупругой деформации трансформируется в тепло, которое локализуется в легкоплавком пластичном невзрывчатом компоненте этого ФВЭМ, поскольку твердость парафина меньше твердости гексогена и только небольшая доля работы деформации идет на разогрев. Таким образом, в [1] установлено влияние конструкции роликовых приборов, в которых при испытаниях реализуются разные условия деформации, на чувствительность ФВЭМ.

Согласно данным [4] нанесение на поверхность кристаллов циклотетраметилтетранитроамин (октогена) и пентаэритритатетранитрата (ПЭТН) таких флегматизаторов, как парафин, пчелиный воск, твердый и жидкий октадекан, не оказывает заметного влияния на инициирование их взрыва ударом, однако существенно влияет на развитие взрыва. Увеличение количества флегматизатора свыше 6 мас. % приводит к уменьшению чувствительности составов к удару. Согласно данным [4] флегматизатор образует тепловой барьер, препятствующий передаче тепла от кристалла к кристаллу, поэтому определяющей характеристикой флегматизатора считалась теплопроводность. Таким образом, традиционные методы флегматизации предполагают использование таких веществ, которые влияют только на физические и механические свойства смесового ФВЭМ и тем самым снижают их чувствительность к механическим нагрузкам [5, 6].

Анализ данных [5] показал, что условия распространения реакции из воспламенившейся горячей точки (очага) на окружающее ВВ и переход ее в детонацию в значительной мере зависят от кинетики реакций, определяющих скорость горения.

В связи с этим возникает вопрос о том, с какой скоростью начинается процесс горения в горячей точке и какими закономерностями его можно описать. В подавляющем большинстве теоретических работ в расчетах используют данные об энергиях активации и предэкспонентах, полученные в изотермических условиях при низких давлениях, а реальный процесс

разложения и взрыва ФВЭМ при ударе и трении проходит при высоких давлениях и высоких переменных температурах. Поэтому целесообразно провести экспериментальные исследования превращения флегматизаторов в составах ФВЭМ при ударе, трении и вибрации, что и сделано в настоящей работе на примере составов с октогеном.

Цель работы — изучение и установление связи между чувствительностью ФВЭМ к механическим воздействиям (удару, трению, вибрации) и химическим составом и строением молекул флегматизаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для определения участия молекул флегматизаторов в быстропротекающих процессах взрыва и детонации ВЭМ под действием удара, трения и вибрации нами выполнены опыты с чистыми и флегматизированными ВЭМ.

Поиск и идентификацию возможных конечных продуктов разложения и взрыва ФВЭМ проводили методами ультрафиолетовой спектроскопии (УФС), тонкослойной хроматографии (ТСХ), рентгенофазового анализа (РФА), применяя их к образцам исходных ВЭМ, флегматизаторам и их смесям до механического воздействия, а также к веществам и их остаткам после механического воздействия.

Флегматизаторы для нитроаминов выбрали с учетом их химической активности при термическом воздействии в соответствующих композициях, используя при этом опыт работы по флегматизации НЦ в порохах. В частности, выбор дифениламина (ДФА) в качестве флегматизатора для НЦ и октогена при механических воздействиях связан с известным фактом взаимодействия ДФА с нитрокислыми радикалами при терморазложении.

С целью реализации метода ТСХ нами разработан и опробован состав элюента, который позволяет разделить на стеклянных пластинах, покрытых силуфолом (силикагелем), непрореагировавший ДФА и его нитропроизводные. Элюент представляет собой смесь бензола, четыреххлористого углерода, дихлорэтана и ацетона.

Для анализа способом ТСХ применяли следующую методику подготовки образцов. После испытаний ФВЭМ на копрах К-44-2 и К-44-3 извлекали остатки не взорвавшихся после удара или трения образцов, отбирали навески и хлористым метиленом экстрагировали из них

ДФА и его производные, при этом октоген оставался в осадке. Аналогично готовили образцы из остатков ФВЭМ в опытах, закончившихся взрывом, а также образцы ФВЭМ после испытаний на чувствительность к вибрации на виброустановке, принцип работы которой приведен в работах [8, 9].

Анализ методом ТСХ проводился следующим образом. На пластину со слоем силуфола наносили капли заранее подготовленных известных производных ДФА и каплю их смеси с известным химическим составом, при этом каждый компонент поднимался с места старта на разный уровень на пластине. После проявления производных ДФА на пластине появлялись различные по цвету и удаленности пятна. Затем на другую часть этой же пластины наносили каплю смеси ДФА с его производными неизвестного состава, полученного при экстрагировании, и после разделения этой смеси сравнивали результаты с данными для индивидуальных веществ и их смеси известного состава.

Для определения чувствительности к удару испытания ВЭМ проводили согласно ГОСТ 4545-80 на копре К-44-2, масса груза 10 кг, высота его падения 25 см. Каждая серия опытов включала 25 параллельных испытаний в роликовых приборах с канавкой внутри цилиндрического канала (свободное истечение вещества). Чувствительность к удару определяли по частоте (вероятности) взрывов в зависимости от энергии падающего груза или высоты его падения.

Для определения чувствительности к трению испытания ВЭМ проводили на копре К-44-3 при статическом давлении прижатия 300 МПа, масса маятникового груза 5 кг, угол его сброса 90°. Каждая серия включала 25 параллельных испытаний. Образцы в насыпном виде массой 0.05 г загружали между роликами в роликовый прибор, подпрессовывали их между роликами с помощью гидропресса, входящего в состав этого копра. Чувствительность к трению определяли по частоте взрывов в зависимости от давления прижатия образца ВЭМ в роликовом приборе.

Исследования методом УФ-спектроскопии проводили на спектрофотометре «Спекорд». Образцы ФВЭМ после испытаний на удар, трение, вибрацию по возможности разделяли на компоненты путем растворения и экстрагирования хлористым метилом одного образца в течение 3 ч, нерастворенный компонент от-

фильтровывали. Затем по методике для спиртовых растворов снимали УФ-спектры остатков ДФА и его производных, анализировали их и сопоставляли с известными УФ-спектрами исходных веществ и их смесей до испытаний.

Рентгенофазовый анализ веществ до и после испытаний проводили на дифрактометре ДРОН-3 в излучении Fe K_{α} .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о чувствительности взрывчатых составов с октогеном, содержащих флегматизаторы, представлены в табл. 1. Из приведенных в ней результатов следует, что более эффективными флегматизаторами октогена по сравнению с применяемыми флегматизаторами — парафином и церезином — являются вещества, способные образовывать фенильные, аминные, гидроксильные радикалы, активно взаимодействующие с продуктами распада молекул октогена и связывающие их в менее реакционно-способные соединения. В первую очередь, это ДФА и нафталин.

Следует отметить, что не наблюдалось корреляции между чувствительностью к удару и температурой плавления добавок в широком диапазоне их изменения. В частности, добавки сплава Вуда, капронового волокна, динитротолуола, имеющих низкую температуру плавления, не привели к снижению чувствительности к удару, в то время как ДФА, резорцин, нафталин, также имеющие низкие температуры плавления, позволили значительно снизить чувствительность октогена к удару.

Предположение о возможности снижения чувствительности в результате захвата носителей электрических зарядов частицами вводимых добавок в момент удара и неупругой деформации заряда не получило подтверждения. В частности, добавки с высокой электропроводностью и теплопроводностью, как, например, коллоидный свинец, сплав Вуда, не снижают чувствительности октогена к удару.

Не нашло экспериментального подтверждения и предположение о том, что чувствительность октогена может быть снижена путем армирования его добавками волокнистых компонентов — целлюлозы, углеродного и капронового волокон, способных создать в заряде прочную пространственную структуру, обеспечивающую уменьшение неупругих деформаций при ударе и трении.

Таблица 1

Чувствительность к удару октогена
и его составов с флегматизирующими добавками

Флегматизатор	ρ , г/см ³	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К	h , мм	f , %
Октоген чистый	1.90	553	—	90	88
Дифениламин	1.16	326	575	110	36
Динитротолуол	1.32	327	563	85	88
Резорцин	1.27	110	549	90	44
Нафталин	1.16	80	490	110	40
Свинец коллоидный	11.3	600	2024	70	100
Волокно углерода	2.50	3773	—	88	80
Сплав Вуда	—	349	—	72	96
Волокно целлюлозы	1.27	—	—	70	96
Параанизидин	1.07	320	518	100	44
Волокно капрона	1.13	473	573	92	72

Примечания. ρ — плотность, $T_{пл}$ и $T_{кип}$ — температуры плавления и кипения, h — нижний предел чувствительности к удару, f — частота (вероятность) взрывов. Опыты проведены на копре К-44-2 по ГОСТ 4545-80 в роликовом приборе со свободным истечением вещества. Образцы ФВЭМ получены путем механического смешения. Содержание флегматизатора в них 5 %. Среднеквадратичная погрешность опытов составила 4 % от среднеарифметического значения.

Судя по данным табл. 1, волокнистые материалы не снижают чувствительность ФВЭМ.

Влияние количества ДФА на чувствительность к удару состава с октогеном можно установить из результатов опытов, приведенных в табл. 2. Видно, что изменение количества ДФА в диапазоне $m = 0 \div 10$ мас. % приводит к существенному уменьшению частоты взрывов (с 84 до 16 %) и к возрастанию в 1.5 раза нижнего предела высоты падения груза на копре. Добавками традиционных флегматизаторов, в частности парафина и церезина, такого существенного снижения чувствительности к удару достичь не удается.

Результаты опытов по обнаружению химических превращений ДФА в составах с октогеном при ударе получены с применением тонкослойной хроматографии.

Методом ТСХ проведен анализ трех серий образцов одного и того же ФВЭМ после механического воздействия. В первой серии исследованы образцы, представляющие собой смесь ДФА и его производных в экстракте, полученные из невзорвавшихся таблеток октогена с 5 % ДФА после удара на копре К-44-2 грузом мас-

Таблица 2

Чувствительность к удару составов октогена с ДФА
в зависимости от содержания ДФА (m)

Номер опыта	m , %	f , %	h , мм
1	0	84 ÷ 100	90
2	2	80	95
3	3.5	64	100
4	5.0	36	110
5	6.0	32	120
6	7.0	20	130
7	10	16	150

Примечания. Опыты проведены на копре К-44-2 в роликовых приборах со свободным истечением вещества. Частота взрывов определена по ГОСТ 4545-80 при постоянной высоте падения груза 25 см, массе груза 10 кг, из 25 параллельных опытов в каждой серии испытаний. Нижний предел чувствительности к удару характеризует максимальную высоту падения груза массой 10 кг, при которой еще не возникают взрывы в серии.

сой 10 кг с высоты 25 см. Во второй серии образцов в экстракте содержались ДФА и его нитропроизводные, извлеченные из того же взрывчатого состава после опытов на копре К-44-2, завершившихся взрывом. Образцы третьей серии опытов получены экстрагированием того же исходного взрывчатого состава после вибрационного воздействия с частотой колебаний 45 Гц, амплитудой колебаний 2.2 мм, динамической нагрузкой 37 МПа, статической нагрузкой 12.8 МПа в течение 60 с на вибрационной установке, принцип действия которой дан в работах [8, 9].

Анализ хроматограмм показал, что в первой серии опытов в экстракте находились оставшийся непрореагировавшим ДФА, N-нитрозо-ДФА, C-нитрозо-ДФА, 2-мононитро-ДФА, динитро-ДФА. Во второй серии опытов в экстракте присутствовали ДФА, C-нитрозо-ДФА, 2- и 4-мононитро-ДФА, динитро-ДФА, тринитро-ДФА. В третьей серии опытов в экстракте присутствовали ДФА, N-нитрозо-ДФА, 2-мононитро-ДФА. Таким образом, результаты анализа методом ТСХ доказывают, что молекулы ДФА, находящиеся во флегматизированном октогене, успевают прореагировать с продуктами распада октогена за время удара и образовать с ним несколько соединений. Глубина превращения и число нитропроизводных ДФА зависят от полноты взрывчатого превращения октогена, а также от вида и интенсивности механического воздействия. При этом ДФА может связывать в одной молекуле разное количество нитроксильных радикалов NO_2 , NO , образуя с ними стабильные соединения и уменьшая каталитическую активность радикалов по отношению к непрореагировавшим молекулам октогена.

Другим доказательством участия флегматизаторов в реакциях с продуктами распада октогена при механических воздействиях могут служить результаты, полученные методом УФС.

Проведено сравнение УФ-спектров соединений, образовавшихся после удара и вибрации, с начальными УФ-спектрами этих флегматизаторов и УФ-спектрами известных соединений флегматизаторов с нитроксильными радикалами. Установлены существенные отличия между ними, состоящие в изменении интенсивности основных полос поглощения, сдвиге отдельных полос в другую часть спектра,

в появлении новых полос поглощения молекул флегматизаторов после контакта с продуктами распада октогена. Так, у парааннизида в составе ФВЭМ после удара появились новые полосы поглощения с длиной волны $\lambda = 219$ и 332 нм, а полосы поглощения $\lambda = 240$ нм с максимальным коэффициентом экстинкции и $\lambda = 307$ нм исчезли. При этом в образце после удара резко возросли коэффициенты экстинкции в большинстве полос поглощения, совпадающих с УФ-спектром исходного парааннизида.

Обнаруженные изменения УФ-спектров флегматизаторов подтверждают тот факт, что их молекулы в составах с нитроаминными претерпевают глубокие превращения в ходе воздействия ударом даже в опытах, не сопровождавшихся взрывом. Появление новых полос может быть связано и с конденсированными продуктами распада октогена, которые экстрагируются вместе с флегматизатором, но методом ТСХ такие вещества не обнаружены.

УФ-спектры флегматизаторов после вибрации отличаются менее заметно, чем полученные в опытах после удара, что свидетельствует о меньшем участии молекул флегматизаторов в реакциях с продуктами разложения октогена в связи с меньшей долей разложившегося вещества.

Приведенные факты подтверждают гипотезу о химическом взаимодействии молекул флегматизатора с активными частицами, образующимися при распаде октогена, как бы выключая их из химического взаимодействия с непрореагировавшими молекулами октогена и тем самым предотвращая катализ взрывной реакции октогена активными радикальными продуктами его разложения.

С учетом полученных данных по чувствительности октогена и его смесей к удару на установке ДРОН-3 проведен рентгенофазовый анализ остатков образцов в «отказных» пробах. Исследовали октоген и его смеси с 5 % ДФА до удара, трения и вибрации и после этих воздействий.

Методом РФА обнаружено, что у ДФА, экстрагированного из смеси его с октогеном после удара, в рентгеновском спектре появились новые отражения, соответствующие новым межплоскостным расстояниям 0.5799, 0.5697, 0.5631, 0.4922, 0.4891, 0.4867, 0.3783, 0.3375, 0.3134, 0.3104, 0.2705, 0.2639 нм. При этом у исходного октогена и его составов исчез

ли рефлексии, соответствующие межплоскостным расстояниям 0.9589, 0.6968, 0.3294, 0.3065, 0.3008, 0.2751, 0.2618, 0.2534, 0.2374, 0.2009, 0.1977 нм.

Такое значительное изменение спектров ФВЭМ и ДФА после удара объясняется появлением новых фаз и расходом части флегматизатора в реакциях, сопровождаемых образованием новых соединений с продуктами распада октогена, в частности с нитроксильными радикалами. Новые отражения на рентгенограммах не относятся ни к исходным компонентам, ни к их смеси до удара.

Анализ спектров образцов ВВ и их смеси после испытаний на трение на копре К-44-3 под давлением прижатия 320 МПа при угле сброса груза 90° показал, что в спектре РФА исчезли почти все отражения, относящиеся к исходной смеси ДФА с октогеном, но появились новые полосы, соответствующие межплоскостным расстояниям 0.6016, 0.4867, 0.3783, 0.3104 нм; следов спектра исходного ДФА в спектре ФВЭМ после трения не обнаружено. Это доказывает, что ДФА полностью прореагировал в момент быстрого сдвигового импульса с продуктами распада октогена за время 10^{-3} с.

Сопоставление результатов, полученных методами ТСХ, УФС, РФА, с данными по чувствительности к удару, трению и вибрации составов октогена с флегматизаторами показало, что одной из основных причин существенного снижения чувствительности к механическим воздействиям является химическое взаимодействие молекул флегматизаторов с продуктами распада октогена и их последующее ингибирующее влияние на реакцию разложения и развитие ее на непрореагировавшую часть образца с нитроамином.

Для теоретического прогнозирования чувствительности твердых ВЭМ необходимо учитывать взаимодействие компонентов ФВЭМ при ударе, трении и вибрации, поскольку ведущую роль в развитии процесса разложения ФВЭМ играют ингибиторы, снижающие чувствительность ФВЭМ к механическому воздействию.

ВЫВОДЫ

1. Методами тонкослойной хроматографии, рентгенофазового анализа, ультрафиолетовой спектроскопии исследовано превращение дифениламина и других веществ в составах

с октогеном и доказано наличие химического взаимодействия молекул флегматизаторов с активными частицами, образующимися при разложении молекул октогена при различных кратковременных механических воздействиях (ударе, трении и вибрации), за время нагружения $10^{-5} \div 10$ с.

2. Экспериментально установлено, что эффективность действия флегматизаторов в составах ВЭМ преимущественно связана не только с изменением физических и механических свойств ФВЭМ, как считалось ранее, но и со способностью флегматизаторов ингибировать реакции разложения ВЭМ, вступая во взаимодействие с активными частицами, образующимися в результате разложения твердых ВЭМ при механических нагрузках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Холево Н. А. Чувствительность ВВ к удару. М.: Машиностроение, 1974.
2. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория ВВ. М.: Оборонгиз, 1960.
3. Афанасьев Г. Т., Боболев В. К. Иницирование твердых ВВ ударом. М.: Наука, 1968.
4. Боуден Ф. П., Иоффе А. Д. Быстрые реакции в твердых веществах. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
5. Физика взрыва / Андреев С. Г., Бабкин А. В., Баум Ф. А., Имховик Н. А., Кобылкин И. Ф., Колпаков В. И., Ладов С. В., Одинцов В. А., Орленко Л. П., Охитин В. Н., Селиванов В. В., Соловьев В. С., Станюкович К. П., Чельшев В. П., Шехтер Б. И. Под ред. Л. П. Орленко. Изд. 3-е, перераб. М.: Физматлит, 2002. Т. 1.
6. Колдышев А. Е., Гришкин А. М., Фильчаков А. А., Краснов В. А. Пути снижения чувствительности к механическим воздействиям гексогенсодержащих ВВ // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 6. С. 140–146.
7. Карпунин И. А., Боболев В. К. Влияние флегматизатора на возбуждение и развитие взрыва ВВ при ударе // Физика горения и взрыва. 1967. Т. 3, № 4. С. 485–492.
8. Логинов Н. П., Муратов С. М., Назаров Н. К. Возбуждение взрыва и кинетика разложения ВВ при вибрационных воздействиях // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 3. С. 410–413.
9. Логинов Н. П. О структурных и физико-химических изменениях гексогена при вибрационной обработке // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 29, № 5. С. 103–110.

Поступила в редакцию 2/IV 2004 г.,
в окончательном варианте — 14/III 2005 г.