

## МОДЕЛЬ ИНИЦИИРОВАНИЯ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ СИСТЕМ УДАРОМ

А. В. Дубовик

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

Разработана модель механического инициирования твердых взрывчатых веществ, применяемая для анализа чувствительности индивидуальных веществ и смесевых взрывчатых составов. Модель включает в себя систему уравнений деформационного разупрочнения заряда взрывчатого вещества при ударе, результирующего диссипативного разогрева и тепловыделения вследствие протекания химических реакций между компонентами взрывчатой смеси. Проведен численный расчет критических параметров и кинетики реакций при инициировании зарядов из смеси перхлората аммония с полиметилметакрилатом, результаты которого сравниваются с экспериментальными данными по чувствительности этой смеси к удару.

Ключевые слова: взрывчатое вещество, удар, взрыв, чувствительность к удару.

Чувствительность к механическим воздействиям смесевых твердых взрывчатых систем постоянно находится в центре внимания разработчиков новых композиций с заданными взрывчатыми или баллистическими характеристиками. Прогнозирование чувствительности этих составов основывается как на имеющемся практическом опыте, так и на анализе физико-математических моделей, описывающих поведение взрывчатых материалов при ударе, трении и прочих внешних воздействиях. Однако если с моделированием механического инициирования индивидуальных взрывчатых веществ (ВВ) дело обстоит в целом неплохо [1–3], то этого нельзя сказать относительно твердых смесевых систем, сведения о чувствительности которых известны только из эксперимента [4–6].

Одна из причин несостоятельности теоретического анализа чувствительности подобных составов состоит в трудности описания механизма прочностного разрушения заряда под действием нагрузки, при котором создаются необходимые условия для возникновения взрыва [1–3]. В случае индивидуальных ВВ хорошие результаты получаются с использованием модели теплового разупрочнения вещества, согласно которой прочность материала на сжатие  $\sigma$  стремится к нулю вблизи температуры плавления  $T_{пл}$  в соответствии с эмпирической формулой

$$\sigma = \sigma_0(1 - (T - T_0)/(T_{пл} - T_0))^n, \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  — прочность при нормальных условиях ( $T = T_0$ ),  $n < 1$  — показатель разупрочнения вещества. Вследствие механической диссипации энергии внешнего воздействия несущая способность заряда, определяемая средним давлением  $P$  по площади контакта, записываемого с множителем  $\sigma$ , резко уменьшается и заряд разрушается за время, много меньшее времени удара. Для упрочняющихся тел величина  $T_{пл}$  зависит от давления  $P$ . По аналогии с (1) рассматривается прочность малой части заряда, зависящая от локальных значений температуры и давления.

В случае смесевых твердых взрывчатых систем прямое использование соотношения (1) невозможно из-за неопределенности величины  $T_{пл}$ , причем представляется сложным найти ей адекватную замену в виде фиксированной физической характеристики этих систем. Однако эти трудности можно обойти, введя в (1) вместо температур эквивалентные механические деформации заряда  $\varepsilon$  и записать формулу для прочности в виде

$$\sigma = \sigma_0(1 - (\varepsilon/\varepsilon_{кр})^\nu)^n, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_{кр}$  — критическая деформация сжатия, при которой прочность заряда обращается в нуль,  $\nu \leq 1$ ,  $n < 1$  — постоянные величины. В отсутствие деформации ( $\varepsilon = 0$ )  $\sigma = \sigma_0$ . Действительно, если в некотором объеме упругопластически деформированной среды произошла механическая разгрузка, то часть накоп-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32053).

ленной энергии диссипирует в теплоту и результирующее повышение температуры можно определить из равенства

$$\beta(G\varepsilon^2/2) = \rho c(T - T_0),$$

где  $G$  — модуль объемного сжатия среды,  $\rho c$  — объемная теплоемкость,  $\beta \leq 1$  — коэффициент трансформации энергии (доля потенциальной энергии сжатия, диссипируемой в тепло). Поставим в соответствие разогреву материала до температуры  $T_{пл}$  некоторую критическую деформацию заряда  $\varepsilon_{кр}$  и, учтя линейную связь  $\sigma_0 = aG$  ( $a = 0,007$ ) [6], получим при  $\beta = 1$  оценку  $\varepsilon_{кр} = (2\rho c(T_{пл} - T_0)a/\sigma_0)^{1/2}$ . Для представительной группы ВВ, включающей тэн, октоген, гексоген, тетрил, пикриновую кислоту, тротил,  $\varepsilon_{кр} = 0,244 \pm 0,028$ . Практическое постоянство величины  $\varepsilon_{кр}$  позволяет рассматривать ее как фиксированную характеристику заданных условий испытаний ВВ на чувствительность к удару, а показатели  $\nu$  и  $n$  — как механические параметры смесевых твердых взрывчатых систем. Заметим, что в (2) упрочнение материала можно учесть, введя зависимость  $\varepsilon_{кр}$  от среднего (или локального) давления в заряде.

В дальнейшем речь будет идти о зарядах твердых смесевых систем в виде круглых таблеток толщиной  $h_0 \ll R$  ( $R$  — радиус образца). При осевом сжатии их толщина уменьшается и радиус возрастает, так что

$$\varepsilon = 1 - h/h_0, \quad \dot{\varepsilon} = w/h_0, \quad r = r_0(h_0/h)^{1/2}, \quad (3)$$

где  $w = -dh/dt > 0$  — скорость контактной поверхности ударника,  $\dot{\varepsilon}(t)$  — скорость (осевой) деформации заряда,  $r_0, r$  — начальная и текущая координаты пробной (лагранжевой) частицы в заряде.

Будем считать, что механическое поведение рассматриваемых составов при ударе описывается моделью несжимаемого вязкопластического тела [7], согласно которой среднее по площади ударника давление  $P$  и диссипативный компонент распределенного вдоль радиуса образца давления  $P_d(r)$  записываются так:

$$\begin{aligned} P &= P_d + P_{ин}, \quad P_d = \sigma(1 + 2R/\sqrt{3}h) + 3\mu w/h, \\ P_{ин} &= (\rho w^2 R^2/8h^2)(3/2 + d \ln(w)/d \ln(h)), \quad (4) \\ P_d(r) &= \sigma + 3\mu w/h + (2R\sigma/\sqrt{3}h)(1 - r/R). \end{aligned}$$

Здесь  $P_{ин}$  — инерционный компонент давления,  $\rho$  — плотность материала,  $\mu$  — пластическая

вязкость, зависящая от температуры и давления по закону

$$\begin{aligned} \mu &= \mu^* \exp(U_0/\mathcal{R}T + \gamma P), \\ \mu^* &= \mu_0 \exp(-U_0/\mathcal{R}T_0), \end{aligned} \quad (5)$$

$U_0$  — энергия активации вязкого течения,  $\gamma$  — пьезокоэффициент вязкости,  $\mu_0$  — вязкость при нормальных условиях,  $\mathcal{R}$  — газовая постоянная. Из теории квазистатического удара [8] следует, что кинематические и динамические параметры в (3), (4) связаны соотношениями

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k}{S}(v - w), \quad \frac{dv}{dt} = -\frac{PS}{M}, \quad S = \pi R^2, \quad (6)$$

где  $M$  — масса ударника,  $v$  — скорость центра масс ударника,  $k$  — механическая жесткость системы нагружения,  $S$  — площадь контактной поверхности ударника.

Уравнение энергии запишем с учетом вклада в разогрев вещества механических и химических источников тепла

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= \frac{d\theta}{dt} + \left(\frac{dT}{dt}\right)_{хим}, \\ \frac{d\theta}{dt} &= \frac{P_d(r)wr}{2h^2\rho c} - \frac{2\alpha_0}{\rho ch}(T - T_0), \end{aligned} \quad (7)$$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{хим} = \sum_{i,j} Q_{i,j} M_{i,j} K_{i,j} C_i C_j / \rho c,$$

где  $\theta$  — температура механического разогрева,  $c$  — теплоемкость;  $\alpha_0$  — коэффициент теплоотдачи через контактную поверхность ударника;  $Q_{i,j} M_{i,j}$  — тепловые эффекты реакций между компонентами смеси, Дж/моль;  $M_{i,j}$  — приведенные молекулярные массы;  $K_{i,j}$  — константы скоростей реакций, м<sup>3</sup>/(моль·с);  $C_i, C_j$  — концентрации реагентов, моль/м<sup>3</sup>.

В качестве модельной смеси выберем композицию перхлората аммония (ПХА) с полиметилметакрилатом (ПММ), о чувствительности которой имеются надежные сведения [5]. Также хорошо изучена кинетика двухстадийного процесса термического распада ПХА [9, 10]. На первой, низкотемпературной, стадии, протекающей благодаря присутствию в кристаллах ПХА дефектов структуры различной природы, глубина разложения вещества  $\eta$  составляет не более 30 %. Окончательно ПХА разлагается на второй, высокотемпературной, стадии, протекающей в первоначально бездефектных зонах кристаллов.

Критические параметры и характеристики химических реакций  
при инициировании ПХА ударом

$\eta$	$P_{кр}$ , ГПа	$h_{кр}$ , мм	$T_i$ , К	$t_r$ , мкс	$X_{max}$ , %	$U_k$ , %	$Y_k$ , %	$T_k$ , К
0,05	0,85	0,55	816	3,0	5,6	76,4	23,6	2070
0,12	0,85	0,55	791	3,5	6,8	78,0	22,0	2057
0,25	0,85	0,55	726	3,7	9,9	80,9	19,1	2040

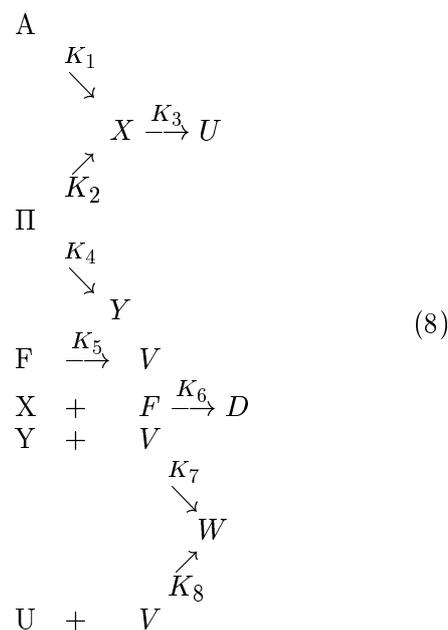
Примечание. В таблице приведен мольный состав компонентов X, U, Y.

Даже обстоятельный анализ механизма распада ПХА, будучи проведенным, вряд ли способен в настоящее время дать ответ на главный интересующий всех вопрос: почему происходит кратковременная остановка процесса на низкотемпературной стадии реакции и чем обусловлено наблюдаемое значение  $\eta$ ? В то же время без потери общности можно предложить упрощенную (качественную) процедуру расчета реакций распада ПХА и взаимодействия с горючим веществом, введя рабочую гипотезу о «двухкомпонентном» составе обычного ПХА.

Пусть мольная доля ПХА вблизи дефектов структуры составляет  $\eta$ . Эта так называемая активная часть ПХА обладает высокой реакционной способностью и на низкотемпературной стадии реакции разлагается с большой скоростью, близкой к скорости распада хлорной кислоты, которая, кстати, адсорбирована в малых количествах на дефектах структуры кристаллов ПХА и играет активную роль на этой стадии процесса [10]. Константу скорости распада активного ПХА обозначим  $K_1$ . Оставшаяся часть ПХА ( $1 - \eta$ ), называемая пассивной, которая занимает бездефектные участки кристаллов, разлагается медленнее активных участков со скоростью, характеризуемой константой  $K_2 < K_1$ . Таким образом, за исключением активационных параметров первичных реакций E и Z, остальные физико-химические характеристики активного и пассивного ПХА предполагаются одинаковыми.

На низкотемпературной стадии основным продуктом распада активного ПХА (обозначаем одной буквой А) и пассивного ПХА (обозначаем П) будем считать хлорную кислоту, пренебрегая образованием аммиака, точнее, его влиянием на ход последующих реакций. Хлорная кислота X способна далее разлагаться до некоторых конечных продуктов U с константой скорости  $K_3$  [11]. В высокотемпературной области разлагается в основном пассивный

ПХА, давая конечные продукты Y с константой скорости  $K_4$ . Очевидно, что продукты U и Y — сильные, как и хлорная кислота, хлор- и кислородсодержащие окислители, способные вступать в химическое взаимодействие с горючим и продуктами его термораспада. В результате имеем следующую кинетическую схему параллельно-последовательных реакций распада ПХА и последующих реакций взаимодействия получающихся продуктов с горючим и продуктами его распада:



Здесь предполагается, что горючее F распадается до продуктов V с константой скорости  $K_5$ , хлорная кислота X реагирует непосредственно с горючим, создавая конечный продукт D. Продукты Y и U параллельно реагируют с V, вследствие чего образуются конечные продукты реакции W.

Безусловно, рассмотренная схема реакций весьма упрощена и предельно формализована из-за неконкретного представления реагентов и получающихся продуктов. Но иначе попытаться решить сложный вопрос о роли химичес-

ких взаимодействий в процессе механического инициирования смесевых твердых взрывчатых систем на данный момент времени не представляется возможным. К тому же заметим, что отмеченные недостатки схемы (8) «компенсируются» отсутствием сведений о всех константах реакций, кроме  $K_2$  и  $K_3$ , так что их следует подбирать, руководствуясь исключительно данными о чувствительности рассматриваемого состава к механическим воздействиям.

Система независимых кинетических уравнений, описывающая схему (8), записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= K_1A + K_2\Pi - K_3X - K_6XF, \\ \frac{dY}{dt} &= K_4\Pi - K_7YV, \\ \frac{dU}{dt} &= K_3X - K_8UV, \\ \frac{dV}{dt} &= K_5F - K_7YV - K_8UV, \\ \frac{dD}{dt} &= K_6XF, \\ \frac{dW}{dt} &= K_7YV + K_8UV, \\ \frac{dA}{dt} &= -K_1A. \end{aligned} \quad (9)$$

Эта система дополняется двумя уравнениями материального баланса

$$\begin{aligned} X + Y + U + D + W + A + \Pi &= A_0 + \Pi_0 = O_0, \\ V + D + W + F &= F_0, \end{aligned} \quad (10)$$

из которых определяются текущие значения  $\Pi$  и  $F$ . Здесь  $A_0$ ,  $\Pi_0$ ,  $F_0$  — начальные концентрации  $A$ ,  $\Pi$  и  $F$  соответственно,  $O_0$  — начальное содержание ПХА. Причем  $A_0/O_0 = \eta$ ,  $F_0/(F_0 + O_0) = m$ ,  $O_0 = (1 - \alpha)\rho/M_0$ , где  $m$ ,  $\alpha$  — соответственно мольная и массовая доли горючего,  $m = (1 + (1 - \alpha)M_f/\alpha M_0)^{-1}$ ,  $M_0$ ,  $M_f$  — мольные массы ПХА и горючего соответственно.

В уравнениях (9), (10) пренебрегали реакциями автокаталитического распада ПХА и ПММ, а также всеми реакциями нулевого порядка. О них мало что известно, а введение дополнительного числа неизвестных констант только затруднило бы анализ полученных результатов.

При численном интегрировании уравнений (9), (10) входящие в них константы  $K_i$

будем записывать с учетом предполагаемого уровня реакционной способности партнеров реакции. Так, для реакций 1–5 (здесь и далее номера обсуждаемых реакций обозначаем в соответствии с номерами констант в схеме (8)) имеем 1-й порядок скорости и соответствующие константы  $K_i = Z_i \exp(-E_i/RT)$ , причем выберем  $Z_1 = Z_2 = Z_4 = 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ,  $Z_3 = 10^{12} \text{ с}^{-1}$ ,  $Z_5 = 10^{16} \text{ с}^{-1}$  и  $E_1 = 107 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_2 = 126 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_3 = 121 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_4 = 140 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_5 = 200 \text{ кДж/моль}$ . В случае бимолекулярных реакций 6–8  $K_i = (Z_i M_i / \rho_i) \exp(-E_i/RT)$ , причем  $Z_6 = Z_3$ ,  $Z_7 = Z_8 = 10^{11,4} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_6 = E_3$ ,  $E_7 = E_8 = E_1$ . Далее,  $M_6^{-1} = M_X^{-1} + M_f^{-1}$ ,  $M_7^{-1} = M_8^{-1} = M_0^{-1} + M_f^{-1}$ ,  $\rho_6 = \rho_7 = \rho_8 = \rho$ . Здесь  $M_X$  — молекулярная масса хлорной кислоты, плотность смеси  $\rho(\alpha)$  определяется так:  $\rho^{-1} = \alpha \rho_f^{-1} + (1 - \alpha) \rho_0^{-1}$ , теплоемкость смеси —  $c = \alpha c_f + (1 - \alpha) c_0$ , где  $\rho_0$ ,  $\rho_f$ ,  $c_0$ ,  $c_f$  — плотности и теплоемкости ПХА и ПММ соответственно.

Тепловые эффекты реакций рассчитывались также по аддитивным соотношениям и известным теплотам взрыва ПХА  $Q_0 = 1,37 \text{ МДж/кг}$  и хлорной кислоты  $Q_X = 0,575 \text{ МДж/кг}$ . Для реакций 1–5 определяем  $Q_1 = Q_2 = Q_0 - Q_X$ ,  $Q_3 = Q_X$ ,  $Q_4 = Q_0$ ,  $Q_5 = 0$ , для реакций 6–8  $Q_6 = Q_X + (Q_M - Q_X)\alpha/\alpha_M$  при  $\alpha \leq \alpha_M$  и  $Q_6 = Q_M(1 - \alpha)/(1 - \alpha_M)$  при  $\alpha \geq \alpha_M$ ;  $\alpha_M = 0,25$ ,  $Q_M = 6,0 \text{ МДж/кг}$ ;  $Q_7 = Q_8 = Q_0 + (Q_m - Q_0)\alpha/\alpha_m$  при  $\alpha \leq \alpha_m$  и  $Q_7 = Q_m(1 - \alpha)/(1 - \alpha_m)$  при  $\alpha \geq \alpha_m$ ;  $\alpha_m = 0,15$ ,  $Q_m = 4,6 \text{ МДж/кг}$ . Здесь индексы  $M$  и  $m$  соответствуют максимальным значениям теплот взрыва хлорной кислоты с ПММ и ПХА с ПММ.

Экспериментальные данные по чувствительности смеси ПХА — ПММ к удару представлены в [5] в виде зависимостей критических давлений возбуждения взрыва  $P_{кр}$  от содержания горючего  $\alpha$  для значений  $\eta = 0,05$  и  $0,25$ . Опыты проводились на копре с жесткостью удара  $k = 0,2 \text{ МН/мм}$ , с грузом массой  $M = 10 \text{ кг}$  и испытательными приборами диаметром  $2R = 10 \text{ мм}$ . С помощью осциллографа фиксировались динамические давления в момент начала разрушения зарядов ( $P_0$ ). Напомним, что критическим называется давление на прочностной кривой  $P_0(h_0)$ , разделяющее области взрывов ( $h_0 \leq h_{кр}$ ) и отказов ( $h_0 > h_{кр}$ ). Критическая толщина зарядов  $h_{кр} = h_0$  при  $P_0 = P_{кр}$ . До момента разрушения заря-

да (среднее) давление удара изменяется практически по синусоиде  $P(t) = P_x \sin(\pi t/t_x)$ , где  $P_x = (2gH_0Mk)^{1/2}/S$ ,  $t_x = (M/k)^{1/2}$  ( $H_0$  — высота сбрасывания груза на заряд,  $g$  — ускорение силы тяжести). Поэтому в момент  $t_0 = (t_x/\pi) \arcsin(P_0/P_x)$ , соответствующий началу разрушения,  $P_0 = \sigma_0(1 + 2R/3\sqrt{3}h_0)$  и скорость ударника равна  $v_0 = (2gH_0(1 - (P_0/P_x)^2))^{1/2}$ . Масштабная температура вещества при ударе составляет  $T_x = P_x/\rho c$ .

Из сказанного выше о механическом инициировании ВВ очевидно, что наиболее интересным для анализа возбуждения взрыва участком зависимости  $P(t)$  является быстропротекающая стадия спада давления вследствие разрушения заряда. Действительно, начиная с момента  $t = t_0$  заряд интенсивно деформируется и его прочность в соответствии с (2) снижается, что приводит к дальнейшему увеличению деформации. Процесс разупрочнения протекает лавинообразно и завершается разрушением заряда ( $\sigma \rightarrow 0$ ) за счет потенциальной энергии  $P_0^2 S^2/2k$ , запасаемой в ударнике до момента  $t_0$ . Часть этой энергии расходуется на нагревание разрушаемого вещества заряда. При  $h_0 \leq h_{кр}$  количество диссипируемой теплоты становится достаточным для возбуждения взрыва.

Будем считать  $t_0$  новым началом отсчета времени. Соотношения (2)–(10) образуют замкнутую систему обыкновенных дифференциальных уравнений 1-го порядка, которая интегрировалась численно при следующих начальных условиях:  $h(0) = h_0$ ,  $w(0) = 0$ ,  $v(0) = v_0$ ,  $T(0) = \theta(0) = T_0$ ,  $A(0) = A_0$ ,  $X(0) = Y(0) = U(0) = V(0) = D(0) = W(0) = 0$ . Начало и конец спада давления определялись по изменению знака производной  $dP/dt$ . Критические параметры возбуждения взрыва  $P_{кр}$  и  $h_{кр}$  определялись вариацией параметров задачи  $h_0$  и  $r_0$ . При заданных значениях  $\alpha$  и  $\eta$  вариацией  $h_0$  устанавливалось в конце спада давления (при  $t = t_k$ ) единичное значение интеграла

$$f = \int_0^t \frac{QZ_0E_0}{cRT^2} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) dt, \quad (11)$$

соответствующее моменту воспламенения смеси ( $Q = Q(\alpha)$  — суммарное тепловыделение в реакции ПХА с ПММ,  $E_0 = E_2 = 126$  кДж/моль,  $\lg Z_0 = 10,05$  [с<sup>-1</sup>]). Далее  $h_0$  уточнялось вариацией  $r_0$ , и вновь проверял-

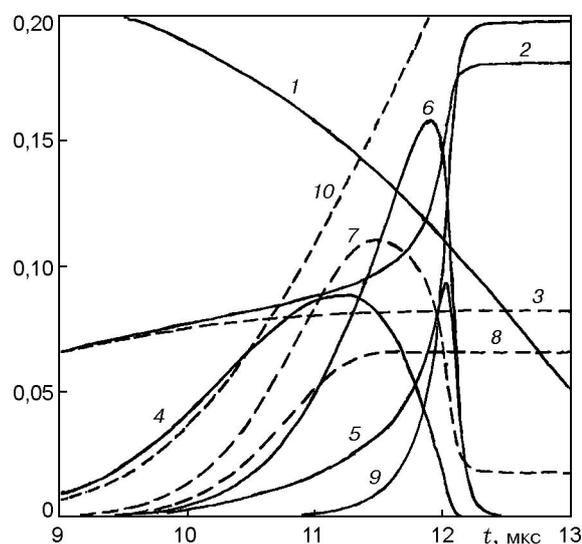


Рис. 1. Изменение во времени динамических параметров удара и кинетических характеристик реакций между ПХА и ПММ:

1 —  $0,5P/P_x$  ( $P_x = 1,41$  ГПа), 2 —  $0,75(T - T_0)/T_x$ , 3 —  $0,75(\theta - T_0)/T_x$ , 4 — X, 5 — 2Y, 6 —  $0,75U$ , 7 — 0,1V, 8 — 5D, 9 — 0,2W, 10 —  $0,75f$

ся критерий (11). При этом контролировалось движение пробной частицы, так чтобы к концу спада нагрузки она не выходила за пределы ударника ( $r_k < R$ ).

Результаты расчетов динамических параметров удара при разрушении заряда смешанного твердого взрывчатого состава (давления, деформации, скорости, температуры и пр.) в зависимости от времени качественно не отличаются от результатов аналогичных расчетов для индивидуальных ВВ, которые были выполнены в предположении о разрушении зарядов по механизму теплового разупрочнения вещества [1–3]. В обоих случаях потеря несущей способности заряда сопровождается пиковым увеличением скорости деформации до значений порядка  $10^5$  с<sup>-1</sup> и диссипативной температуры выше  $10^3$  К. Дополнительное повышение температуры смешанного твердого взрывчатого состава до  $2 \cdot 10^3$  К происходит исключительно за счет тепловыделения вследствие химической реакции между ПХА и ПММ.

На рис. 1 показаны изменения во времени концентраций реагентов (масштабированы на  $O_0 = 6,29 \cdot 10^3$  моль/м<sup>3</sup>), температуры механического разогрева  $\theta$  и суммарной температуры  $T$  (представлены соответственно в виде  $(\theta - T_0)/T_x$  и  $(T - T_0)/T_x$ ,  $T_x = 688,8$  К,

$T_0 = 293$  К), полученные в расчетах процесса удара по заряду ПХА — ПММ 50/50 ( $\eta = 0,25$ ) толщиной  $h_{кр} = 0,52$  мм. Пробная частица, которая сильнее остальных нагревалась при ударе, располагалась на оптимальном расстоянии  $r_0 = 0,3$  мм от оси заряда. Расчеты проведены при  $\sigma_0 = 135$  МПа,  $\mu_0 = 30$  Па · с,  $\gamma = 8,75$  ГПа<sup>-1</sup>,  $n = 0,7$ ,  $\nu = 0,5$ ,  $\epsilon_{кр} = 0,23$ . В данном варианте расчетов за начало отсчета принято значение  $t_0 = 104,3$  мкс от начала удара ( $P_0 = 0,634$  ГПа). Спад давления начался при  $t = 4,0$  мкс ( $P_{кр} = 0,649$  ГПа) и закончился через 13,4 мкс. Максимальные значения скорости спада давления ( $(dtP)_{max} = -0,176$  ГПа/мкс) и деформации ( $\dot{\epsilon}_{max} = 1,1 \cdot 10^5$  с<sup>-1</sup>) определены в момент времени  $t = 12,7$  мкс. В конце спада давления получены предельные значения  $h_k = 0,205$  мм,  $r_k = 0,48$  мм,  $\theta_k = 1040$  К.

С определением моментов начала и завершения реакций имелись вполне предсказуемые затруднения. Действительно, малые значения концентраций продуктов ( $\approx 10^{-15}$ ), свидетельствующие о протекании реакций, регистрируются уже в начале спада давления, а изменения температуры на десятые доли градуса отмечаются даже в конце спада давления. Поэтому произвольно было принято считать, что реакция начинается в момент времени, когда разность между суммарной и диссипативной температурами  $\geq 0,1$  К, а заканчивается в момент, когда изменение мольного содержания основного продукта реакций  $\leq 0,1$  %.

На рис. 1 химическая реакция между ПХА и ПММ началась в момент  $t = 8,2$  мкс при  $T_i = \theta_i = 815,1$  К и закончилась через 4,2 мкс, когда температура достигла своего максимального значения  $T_k = 1952$  К. В начале реакции образуется хлорная кислота, максимальная мольная концентрация которой 4,2 % фиксируется в момент времени  $t = 11,3$  мкс. Наряду с образованием наблюдается распад хлорной кислоты, сначала медленный, затем все более быстрый, до продукта U, максимальное содержание которого 9,7 % отмечается при  $t = 12,0$  мкс. Одновременно с распадом хлорная кислота взаимодействует с ПММ и продуктами его пиролиза V. Максимум  $V_{max} = 50,7$  % наблюдается при  $t = 11,5$  мкс. К концу спада давления содержание продуктов реакций таково:  $X_k = Y_k = U_k = 0$ ,  $V_k = 8,0$  % (продукт V не полностью вступает в реакцию).

Содержание Y — продукта высокотемпературного распада пассивного ПХА — макси-

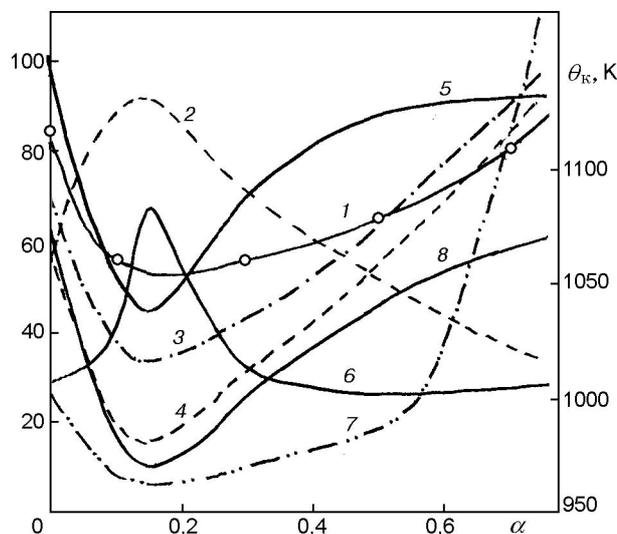


Рис. 2. Критические параметры инициирования ударом зарядов ПХА — ПММ в зависимости от  $\alpha$ :

1 —  $100P_{кр}$  [ГПа], 2 —  $100h_{кр}$  [мм], 3 —  $100\epsilon_k$ , 4 —  $5 \cdot 10^{-4} \dot{\epsilon}_{max}$  [с<sup>-1</sup>], 5 —  $0,5(dtP)_{max}$  [МПа/мкс], 6 —  $2t_p$  [мкс], 7 —  $100\Delta r_k$  [мм], 8 —  $\theta_k$ ; точки — экспериментальные значения  $P_{кр}$  [5]

мально (2,1 %) при  $t = 12,0$  мкс. Концентрации конечных продуктов реакций D и W монотонно возрастают со временем, достигая максимальных значений  $D_k = 1,2$  % и  $W_k = 90,8$  %. Количество не вступившего в реакцию исходного вещества мало (менее  $10^{-3}$  %).

Отметим, что как в рассмотренном, так и во многих других вариантах расчетов время реакции в 2–3 раза меньше времени спада давления. Наиболее быстрые изменения концентраций реагентов и рост температуры наблюдаются в период установления максимальных значений  $dtP$  и  $\dot{\epsilon}$ , т. е. во время максимальной скорости диссипативного тепловыделения. Рост температуры продуктов реакций заканчивается при достижении конечных значений  $D_k$  и  $W_k$ , причем всегда  $D_k \ll W_k$ . Далее температура сравнительно медленно снижается из-за теплоотвода в контактные поверхности ударника.

На рис. 2 показано изменение критических параметров инициирования смеси ПХА — ПММ в зависимости от состава при  $\eta = 0,25$ . Все кривые имеют характерные экстремумы в точке стехиометрии смеси  $\alpha_{ст} = \alpha_{max} = 0,15$ , в частности, максимум времени спада давления  $t_p$  и минимум скорости спада давления  $(dtP)_{max}$ . Наличием этих экстремумов объяс-

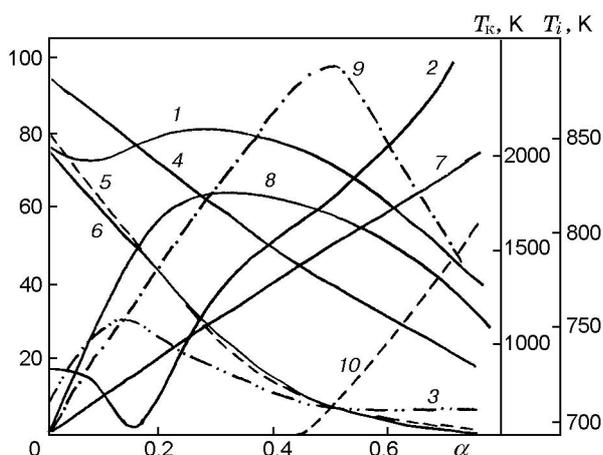


Рис. 3. Изменение концентраций реагентов и характеристик реакций в критических условиях инициирования смеси ПХА — ПММ в зависимости от  $\alpha$ :

1 —  $T_k$ , 2 —  $T_i$ , 3 —  $2t_r$  [мкс], 4 —  $10X_{\max}$ , 5 —  $4Y_{\max}$ , 6 —  $U_{\max}$ , 7 —  $V_{\max}$ , 8 —  $50D_k$ , 9 —  $W_k$ , 10 —  $V_k$ ; мольный состав (в процентах) реагентов (кривые 4–10) отнесен к количеству исходного вещества

няется происхождение минимума на зависимости  $P_{кр}(\alpha)$  и максимума на кривой  $h_{кр}(\alpha)$  при  $\alpha = \alpha_{ст}$ . Действительно, максимум энергоёмкости смеси при  $\alpha = \alpha_{ст}$  является причиной того, что для инициирования взрыва достаточно наименьших значений  $\epsilon_k$  и  $\dot{\epsilon}_{\max}$ . Как следствие, в точке  $\alpha_{ст}$  наблюдаются наименьшие смещения пробных частиц  $\Delta r_k = r_k - r_0$  и наименьшая температура механического разогрева смеси  $\theta_k$ .

Кривые на рис. 3 показывают изменение концентраций реагентов в смеси ПХА — ПММ в зависимости от  $\alpha$  при  $\eta = 0,25$  в критических условиях возбуждения взрыва. Видно, что только время реакции  $t_r$  и температура начала реакции  $T_i$  имеют экстремумы в точке  $\alpha_{ст}$ . Остальные экстремумы смещены вправо от  $\alpha_{ст}$  и расположены ближе к эквимолярной точке смеси  $\alpha_{эк} = (1 + M_f/M_0)^{-1} = 0,46$ , в которой один моль ПХА реагирует с одним молем ПММ. Так, конечная температура реакции  $T_k$  и выход продукта  $D_k$  максимальны при  $\alpha = 0,3$ , в то время как выход основного конечного продукта  $W_k$  максимален при  $\alpha = 0,5$ . Заметим, что содержание не вступившего в реакцию с окислителем продукта распада горючего  $V_k$  монотонно возрастает, начиная с  $\alpha = \alpha_{эк}$ . Кривые  $U_{\max}(\alpha)$ ,  $Y_{\max}(\alpha)$  и  $V_{\max}(\alpha)$  монотонно изменяются с ростом  $\alpha$ .

Отметим также, что разность между максимальными значениями температуры реакции и механического разогрева смеси  $T_k - \theta_k$  быстро уменьшается с ростом  $\alpha$  и обращается в нуль при  $\alpha = 0,85$ . Это означает, что при  $\alpha = 0,85$  химическая реакция не вносит вклада в температуру «горячего» очага и взрыв становится невозможным, поскольку окружающая очаг реакции среда механически разогрета гораздо меньше.

Расчеты показали, что критические параметры инициирования чистого ПХА ( $\alpha = 0$ ) не зависят от величины  $\eta$ , что находится в согласии с экспериментальными данными [5]. Однако некоторые характеристики химических реакций, протекающих при распаде ПХА, проявляют слабую зависимость от  $\eta$  (см. таблицу). Так, при уменьшении  $\eta$  от 0,25 до 0,05 температура начала реакции возрастает и соответственно время реакции несколько сокращается. Заметно (почти вдвое) снижается максимальное содержание хлорной кислоты, однако количество продуктов ее распада уменьшается незначительно. При этом концентрация продуктов высокотемпературного распада ПХА несколько возрастает, что определяет слабое увеличение максимальной температуры в конце реакции.

Расчеты критических параметров инициирования смеси ПХА — ПММ для  $\eta = 0,12$  показали, что характер их изменения в зависимости от  $\alpha$  качественно такой же, как и в рассмотренном случае с  $\eta = 0,25$ . Исключение составляют зависимость  $(dtP)_{\max}(\alpha)$ , у которой наряду с минимумом при  $\alpha_{ст}$  имеется максимум при  $\alpha_{эк}$ , и зависимость  $t_p(\alpha)$ , у которой в точке  $\alpha_{эк}$  появился слабый максимум.

Кривые механических параметров инициирования смеси ПХА — ПММ для  $\eta = 0,05$  заметно отличаются от рассмотренных на рис. 2. Прежде всего отметим, что в соответствии с экспериментальными данными [5] зависимость  $P_{кр}(\alpha)$  характеризуется слабым минимумом при  $\alpha = \alpha_{ст}$ , после которого наблюдается незначительный рост  $P_{кр}$  до наибольшего значения 0,9 ГПа при  $\alpha = 0,7$ . Зависимость  $h_{кр}(\alpha)$  монотонно убывающая. Зависимости  $\epsilon_k(\alpha)$ ,  $\dot{\epsilon}_{\max}(\alpha)$  и  $\theta_k(\alpha)$  имеют, подобно  $P_{кр}(\alpha)$ , слабые минимумы при  $\alpha_{ст}$ , а кривая  $(dtP)_{\max}(\alpha)$ , как и  $h_{кр}(\alpha)$ , монотонно убывает с ростом  $\alpha$ . Количественно перечисленные параметры инициирования также сильно отличаются от таковых для смеси с  $\eta = 0,25$ . Так,

при  $\alpha_{ст}$  вдвое возрастают деформация заряда  $\varepsilon$  (при вдвое меньшей начальной толщине  $h_{кр}$ ) и скорость спада давления  $(dtP)_{max}$  (время спада давления уменьшается вдвое), вчетверо возрастают значения  $\dot{\varepsilon}_{max}$  и  $\Delta r_k$ . Но при этом максимум диссипативной температуры  $\theta_k$  остается практически прежним.

В отличие от механических параметров химические характеристики реакций при иницировании смеси с  $\eta = 0,05$  количественно мало отличаются от представленных на рис. 3. Отметим, однако, малое содержание продукта прямого взаимодействия хлорной кислоты с ПММ — вдвое меньше, чем в случае смеси с  $\eta = 0,25$ . При  $\alpha = \alpha_{ст}$  температура начала реакции возрастает на 90 К, а время реакции сокращается вдвое. Максимальная температура реакции на 40 К выше, чем у смеси с  $\eta = 0,25$ .

Из анализа полученных результатов численного моделирования процесса иницирования смеси ПХА — ПММ можно сделать ряд выводов о физико-химическом механизме возбуждения взрыва при ударе. Во-первых, в критических условиях иницирования взрыва конечные продукты и максимальные температуры химических реакций в смесях с одинаковым составом практически одинаковы и не зависят от глубины первичного разложения окислителя  $\eta$ . Сама величина  $\eta$  влияет лишь на режим возникновения реакций, делая его более мягким при больших значениях  $\eta$  и жестким — при малых. Под сказанным мы понимаем то обстоятельство, что температура начала реакций приблизительно на 100 К выше при малых, чем при больших значениях  $\eta$ , для всех  $\alpha$ , кроме  $\alpha \geq 0,7$ , где указанная разность составляет меньше 35 К, но при этом и различия в значениях  $P_{кр}$  становятся минимальными. Начинаясь при более низкой температуре, реакции при больших значениях  $\eta$  протекают медленнее, чем при малых, времена реакций возрастают, благодаря чему скорость спада давления в таких смесях уменьшается, а время спада давления увеличивается. Очевидно, что пониженный диссипативный разогрев обеспечивается менее мощными деформациями  $\varepsilon_k$  и меньшими скоростями деформаций  $\dot{\varepsilon}_{max}$  зарядов, для чего в конечном итоге необходимы пониженные критические давления возбуждения взрыва.

Во-вторых, заметной обратной связи критических параметров возбуждения взрыва ( $P_{кр}$ ,  $h_{кр}$ ) с составом и температурой конечных продуктов реакций в смесях с разными

значениями  $\eta$  не наблюдается, несмотря на то, что значение  $\eta$  определяет содержание хлорной кислоты в продуктах разложения ПХА, с появления которой начинается цепочка реакций в схеме (8). Это объясняется тем, что конечный состав продуктов и максимальная температура в конце реакции устанавливаются суммарным тепловым эффектом  $Q$ , который не зависит от  $\eta$  и определяется только значением  $\alpha$ . Оказывая весьма малое влияние на процесс возбуждения взрыва, величина  $Q$  играет решающую роль в развитии взрыва из «горячего» очага реакции, по крайней мере в форме зажигания окружающей очаг массы исходного вещества с последующим формированием фронта горения. Как известно [12], одним из условий контактного зажигания топлива является наличие достаточно высокой температуры воспламенителя, в пределе равной температуре продуктов стационарного горения топлива. Именно по причине низкого тепловыделения составы с  $\alpha > 0,7$  не взрываются, хотя при разрушениях зарядов создается высокая диссипативная температура ( $\geq 1100$  К), при которой начальная скорость реакции должна быть высока, но конечная температура продуктов реакции менее чем на 100 К превышает диссипативную температуру и поэтому недостаточна для быстрого (в течение времени спада давления) зажигания смеси. Допустимо, однако, что неразвивающиеся очаги реакции могут в этом случае возникать только в кристаллах ПХА, о чем нередко свидетельствует появление слабого запаха дыма в момент удара.

Итак, в работе создана модель деформационного разупрочнения и результирующего возбуждения взрыва зарядов смесевых твердых взрывчатых систем типа окислитель — горючее при ударе, на основе которой выполнен анализ химических реакций между компонентами смеси в горячем очаге разогрева. Показано, что если содержание горючего в составе не слишком велико, то дополнительное повышение температуры механического разогрева очага за счет химических реакций оказывается решающим фактором для воспламенения вещества, окружающего очаг реакции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дубовик А. В., Лисанов М. В. Расчет критических параметров иницирования твердых ВВ ударом на копре // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 4. С. 87–93.

2. Дубовик А. В., Лисанов М. В., Авдеев Е. А. Расчет параметров инициирования твердых ВВ с учетом локализации пластической деформации при ударе // Хим. физика. 1986. Т. 5, № 4. С. 539–547.
3. Дубовик А. В. Вязкопластическая модель инициирования твердых ВВ ударом // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 2. С. 78–86.
4. Карпухин И. А., Боболев В. К. Критические условия возбуждения взрыва твердых смесевых ВВ ударом // Физика горения и взрыва. 1967. Т. 3, № 3. С. 381–385.
5. Боболев В. К., Карпухин И. А., Теселкин В. А. О механизме возбуждения взрыва ударом в смесях перхлората аммония с горючими добавками // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7, № 2. С. 261–264.
6. Дубовик А. В. Приближенный метод расчета показателей чувствительности смесевых твердых взрывчатых систем к удару // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 1. С. 112–119.
7. Боболев В. К., Боднева В. Л., Дубовик А. В. Деформация свинцовых дисков при ударе // ПМТФ. 1975. № 5. С. 153–158.
8. Дубовик А. В., Боболев В. К. Чувствительность жидких взрывчатых систем к удару. М.: Наука, 1978.
9. Bircumshau L. L., Newman V. N. The thermal decomposition of ammonium perchlorate // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1954. V. 227, N 1168. P. 115–132; N 1169. P. 228–241.
10. Гиллори В. А., Кинг М. Термическое разложение перхлората аммония // Ракетная техника и космонавтика. 1970. Т. 8, № 6. С. 190–192.
11. 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.
12. Зельдович Я. Б., Лейпунский О. И., Либрович В. Б. Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975.

*Поступила в редакцию 8/XI 2001 г.*