

О ГРАНИЦАХ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО НАГРЕВА

Ю. А. Власов, Л. В. Фомичева

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607190 Саров

На базе экспериментальных данных, полученных разными методами в условиях высокотемпературного нагрева, показано, что вероятность загорания и взрыва взрывчатых веществ зависит от глубины их разложения. В качестве критерия безопасности нагрева принята температура перехода от медленного химического разложения к стадии автокатализа. Глубина разложения, соответствующая этой температуре, является базовой точкой для определения границы безопасности для каждого конкретного взрывчатого вещества на основе известных для него кинетических параметров.

Взрывчатые вещества (ВВ) в процессе исследований, переработки и эксплуатации подвергаются температурно-временным ($T-t$) воздействиям, которые могут привести к изменению их свойств, загоранию или взрыву [1, 2].

В практической работе применяют различные лабораторные методы определения критических состояний ВВ при $T-t$ -воздействиях, чтобы установить стабильность их характеристик при эксплуатации и изучить процессы (разложение, горение, взрыв), представляющие опасность во время работы с ВВ. Разнообразие применяемых методик, различие объектов испытаний (по массе, конфигурации, физическому состоянию) и характера нагружения (при возрастающих с разными скоростями температурах или в изотермическом режиме) существенно затрудняют сопоставление результатов таких исследований. В связи с этим была поставлена задача найти параметры и закономерности, связывающие между собой разнородные методики, с целью комплексной оценки граничных условий при $T-t$ -воздействиях, обеспечивающих безопасность ВВ при эксплуатации и исследованиях.

Из всего многообразия ВВ, нашедших практическое применение, для исследования выбраны три смесевые ВВ, состоящих на $\approx 95\%$ из наполнителя (индивидуального ВВ) и на $\approx 5\%$ из связующего (термопластичного полимера). Из них прессованием можно получать детали плотностью $\approx 0,985$ от теоретически максимальной плотности. Реакция таких ВВ на $T-t$ -воздействия отличается от реакции индивидуальных ВВ более сложным характе-

ром протекающих в них процессов. В частности, наряду с химическим разложением в них могут иметь место физические процессы (релаксация напряжений, летучесть компонентов и др.).

В разных методиках контролируются следующие параметры, характеризующие критическое (опасное) состояние ВВ: глубина разложения (φ); температуры, соответствующие началу ускоренного (T_s) и началу интенсивного разложения (T_i) (рис. 1); температуры вспышки (T_{ign}) и теплового взрыва или загорания (T_{cr}); критическое изменение массы (Δm_{cr}) и плотности ($\Delta \rho_{cr}$); критическое время (t_{cr}), соответствующее указанным параметрам.

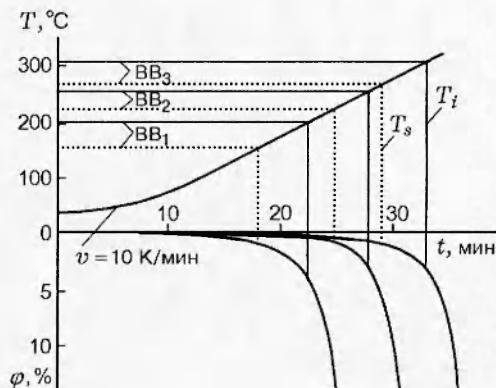


Рис. 1. Использование дериватограммы для определения границы T_s между первой и второй стадиями разложения:

ВВ₁ — взрывчатое вещество на основе гексогена, ВВ₂ — на основе октогена, ВВ₃ — на основе ТАТБ

Все рассмотренные параметры отражают различные стадии одних и тех же взаимосвязанных между собой процессов, протекающих при температурно-временных воздействиях. С точки зрения безопасности таких воздействий главенствующую роль играет химическое разложение ВВ. Для всех рассмотренных методик испытаний можно выделить две характерные стадии:

- медленное химическое разложение ВВ, не приводящее к горению и взрыву при заданных $T-t$ -воздействиях;
- переход к стадии автокатализа, приводящей к интенсивному разложению, загоранию и взрыву ВВ.

В качестве граничных условий целесообразно взять температуру перехода от первой стадии ко второй (см. рис. 1) для выбранной скорости нагрева v . Однако, вследствие ограниченности технических возможностей многих из перечисленных методик исследования, не всегда удается зафиксировать температуру, соответствующую переходу от первой стадии ко второй. Чаще всего фиксируют лишь критические условия, когда реакция разложения завершается загоранием или взрывом ВВ.

Эксперименты, в процессе проведения которых удалось регистрировать глубину разложения ВВ, показывают, что к концу первой стадии $\varphi = 0,5 \div 1\%$. Следовательно, если исходить из идентичности начальной стадии процесса разложения для всех видов испытаний, связанных с высокотемпературным нагревом, должна существовать закономерность $\varphi(T, t)$, общая для всех изучаемых параметров и для каждого в отдельности.

Для изотермических режимов испытаний результаты экспериментов лучше всего описывает уравнение Аррениуса. Определив одним из методов константы B и E уравнения и вычислив константу разложения $K = Be^{-E/RT}$, получим в координатах $(1/T, \ln t)$ ряд линейных зависимостей для различных степеней разложения. На эту же координатную сетку нанесем критические параметры, полученные разными методами.

На рис. 2 представлена совокупность расчетных и экспериментальных данных по смесевым ВВ на основе гексогена, октогена и ТАТБ. Энергия активации E для этих ВВ равна соответственно 37 000, 42 000 и 46 400 кал/моль, а константа B согласно [3] принята равной $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-1}$, т. е. в пределах частоты внутримолекулярных колебаний [1, 4]. Испытания прово-

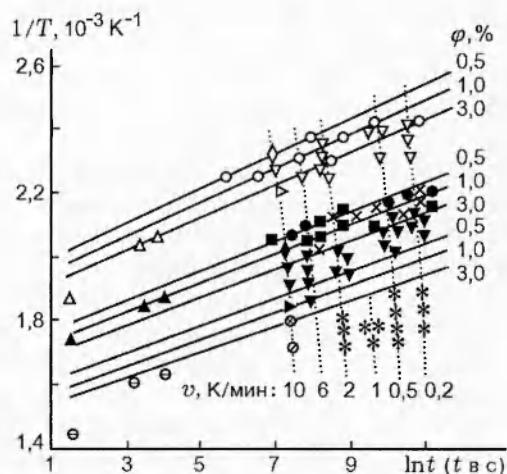


Рис. 2. Результаты испытаний взрывчатых веществ на основе гексогена ($\Delta, \circ, \diamond, \triangledown, \triangleright$), октогена (темные знаки, x) и ТАТБ ($\ominus, \otimes, \oslash, *$), полученные при определении различных характеристик, связанных с температурно-временными воздействиями:

$\Delta, \blacktriangle, \ominus$ — T_{ign} ; $\diamond, \blacklozenge, \otimes$ — T_s , дериватографический анализ; $\triangleright, \blacktriangleright, \oslash$ — T_i , дериватографический анализ; \circ, \bullet — разложение (по газовыделению) и \blacksquare — по массе; $\triangledown, \triangleright, *$ — T_{cr}, t_{cr} при динамическом и \times — при изотермическом нагреве

дили при изотермическом и неизотермическом (динамическом) нагревах образцов. Для случаев динамического нагрева с постоянными скоростями v на рис. 2 показаны конечные участки зависимостей $T(t)$, на которых нанесены координаты критических температур (загорания или взрыва) и соответствующих времен их достижения.

Из представленных на рис. 2 данных видно, что для рассматриваемых ВВ большинство критических параметров, полученных разными методами в режиме изотермического или динамического нагрева, располагаются вдоль или ниже расчетных зависимостей, соответствующих $\varphi = 0,5 \div 1\%$.

Анализ результатов экспериментов, в которых фиксировалась кинетика разложения ВВ, показывает, что минимальные критические значения измеряемых параметров для ВВ на основе октогена и гексогена близки к $\varphi \approx 0,5\%$, а для ВВ на основе ТАТБ — к $\varphi \approx 1\%$. С увеличением глубины и скорости разложения (в результате автокатализа) вероятность загорания или взрыва ВВ быстро растет.

Некоторое отклонение температуры вспышки от граничной линии объясняется

большой долей индукционного периода при нагреве образцов в условиях кратковременных испытаний по сравнению с длительными. С увеличением времени задержки от 5 до 60 с отклонение становится меньше.

Результаты испытаний при динамическом нагреве располагаются дальше от граничной линии, так как в этом случае идентичная величина разложения может быть достигнута при более высоких температурах, чем в изотермическом режиме. Следовательно, результаты, полученные при динамическом нагреве, всегда будут давать завышенные значения критических температур по отношению к полученным в изотермическом режиме. Поэтому использование их для оценки безопасных $T-t$ -воздействий требует внимательного подхода и внесения соответствующих поправок в расчеты.

Из совокупности всех рассмотренных данных следует, что параметры, характеризующие начало ускорения разложения, могут быть использованы для определения граничных $T-t$ -условий с точки зрения критического состояния ВВ и опасности работы с ним. При этом для каждого ВВ граница между опасными и безопасными $T-t$ -воздействиями удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса с одними и теми же постоянными B и E как для конкретных видов испытаний, так и для всей их совокупности. Последнее позволяет существенно сократить объем проводимых испытаний, прогнозировать результаты в широком диапазоне значений T и t , определять зону безопасных $T-t$ -воздействий, использовать граничные условия в качестве базы, относительно которой можно оценивать влияние остальных факторов (массы ВВ, конфигурации образца, агрессивной среды, степени герметизации).

В дальнейшем целесообразно оценить граничные условия путем проведения экспериментов на идентичных объектах во всех методиках. Проведение таких работ с различными индивидуальными и смесевыми ВВ позволит систематизировать результаты и существенно пополнить банк данных. На базе этих данных можно будет разработать универсальную экспериментально-расчетную модель, которая позволит определять безопасные и критические температурно-временные воздействия для различных ВВ (индивидуальных и смесевых) в условиях их промышленного применения при высоких температурах.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что, взяв за критерий безопасности температуру начала ускорения разложения ВВ, можно с достаточной степенью надежности определить допустимые условия эксплуатации ВВ в условиях высокотемпературного нагрева, используя известные для этого ВВ кинетические параметры разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
2. Власов Ю. А., Фомичева Л. В. К вопросу о границах безопасности при испытаниях ВВ различными методами в условиях высокотемпературного нагрева // Тр. симпоз. по технологиям энергетических материалов. Ливермор, 1994.
3. Герман В. Н., Козлова Е. С., Фомичева Л. В и др. Проблемы изучения кинетики разложения энергетических материалов // Там же.
4. Сербинов А. И. Влияние водородной связи на термическое разложение перекиси водорода // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264, № 5. С. 1170.

*Поступила в редакцию 14/VII 1997 г.,
в окончательном варианте — 23/II 1998 г.*