

## ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ СИСТЕМ К УДАРУ

А. В. Дубовик

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 117977 Москва

Предложен приближенный метод расчета показателей чувствительности (критического давления инициирования и критической толщины заряда) твердых взрывчатых смесей (взрывчатых составов, смесей окислителя с горючим) к удару. Расчет основан на ряде модельных представлений о физико-химических и взрывчатых свойствах реакционноспособных смесевых систем. Выполнены демонстрационные расчеты показателей чувствительности смесей октогена с тротилом, перхлората аммония с полиметилметакрилатом и тротилом, результаты которых сравниваются с данными лабораторных экспериментов с ударом на копре.

Расчеты показателей чувствительности смесевых твердых взрывчатых систем (СТВС) необходимы для обоснования предложенных ранее механизмов инициирования взрывчатых систем и для прогнозирования уровня чувствительности новых смесевых композиций.

### 1. СМЕСИ ТВЕРДЫХ ВВ

В [1] разработан сравнительно простой способ расчета показателей чувствительности индивидуальных твердых взрывчатых веществ (ВВ), который позволяет с достаточной для практики точностью ( $\pm 6\%$ ) оценивать критические значения давления инициирования  $p_{кр}$  и толщины зарядов  $h_{кр}$  ВВ, испытываемых на чувствительность к удару методом критических напряжений [2]. Для проведения расчетов необходимо располагать надежными сведениями о комплексе физико-химических и взрывчатых характеристик ВВ, включая плотность  $\rho$ , теплоемкость  $c_p$ , температуру плавления  $T_{пл}$ , пьезокоэффициент температуры плавления  $\beta$ , прочность заряда ВВ на сжатие  $\sigma$ , теплоту взрыва  $Q$ , энергию активации термораспада  $E$  и предэкспонент  $Z$ . В соответствии с [1] предполагается, что жесткость системы нагружения испытательной машины (копра и роликового прибора) такова, что обеспечивается характерное время разрушения заряда, при котором в критических условиях удара происходит взрыв,  $t_0 = 11,3$  мкс. Расчет сводится к решению трансцендентного уравнения для параметра  $x = (T_{пл} - T_0 + \beta p_m)/T_0$ :

$$\frac{A}{x+1} = B - \ln x, \quad A = \frac{E}{RT_0}, \quad B = \ln \frac{QZt_0}{c_p T_0}.$$

Здесь  $T_0$  — начальная температура,  $\mathcal{R}$  — газовая постоянная,  $p_m = \sigma(1 + 2,4(p_{кр}/\sigma - 1))$ . Величина  $h_{кр}$  рассчитывается по формуле  $h_{кр} = 0,385R(p_{кр}/\sigma - 1)$ , где  $R$  — радиус ударника.

Представляется возможным использовать метод [1] для расчета показателей чувствительности СТВС, которые, как и твердые ВВ, взрываются при быстром (хрупком) разрушении заряда, т. е. не испытывают при ударе отчетливо выраженной вязкопластической или высокоэластической деформации. К таким СТВС относятся, прежде всего, механические смеси твердых ВВ и твердые смесевые композиции типа окислитель — горючее.

Однако при конкретной попытке расчета показателей чувствительности СТВС возникают серьезные трудности, связанные с отсутствием для большинства смесей необходимых сведений об их физико-химических и взрывчатых характеристиках. Некоторые из них, такие как  $\rho$ ,  $c_p$ ,  $Q$ , можно рассчитать по известным формулам или оценить по простым аддитивным соотношениям, задавая состав смеси. Для расчета других характеристик или не существует готовых формул, или сами эти характеристики в случае смесей не имеют определенного смысла (например,  $E$ ,  $Z$ ,  $T_{пл}$ ).

Исходя из сказанного становится очевидным, что получить хотя бы приближенные сведения о физико-химических и взрывчатых характеристиках СТВС можно лишь на основе некоторых модельных представлений о по-

ведении смесей при ударе. Причем обязательно, чтобы модель той или иной характеристики СТВС была весьма правдоподобной. До начала проведения детальных теоретических исследований можно ограничиться тем, чтобы сделанные на основе приближенной модели расчеты показателей чувствительности СТВС соответствовали имеющимся экспериментальным данным по их чувствительности к удару. Ниже рассматриваются модели физико-химических и взрывчатых характеристик СТВС и расчеты показателей чувствительности, выполненные на основе этих моделей.

**1.1. Прочность зарядов СТВС.** Обработка большого объема данных по прочности зарядов твердых ВВ при ударе, полученных методом критических напряжений [2], дает линейную зависимость величины  $\sigma$  от модуля объемной сжимаемости  $K = \rho c^2$ , где  $c$  — объемная скорость звука в материале ВВ, которая рассчитывается по структурной формуле вещества по правилу Рао [3]:

$$\sigma \text{ [МПа]} = a_0 + aK, \quad (1)$$

где  $a_0 = -1,45$  МПа,  $a = 0,007$ . Коэффициент корреляции параметров 0,93. Поскольку значение свободного члена в (1) соизмеримо с погрешностями экспериментального определения  $\sigma$  и расчета  $K$ , можно считать, что  $\sigma = aK$ .

Оценим прочность смесевой композиции. Удельный объем  $n$ -компонентной смеси рассчитывается по аддитивному соотношению

$$V = \sum \alpha_i V_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (2)$$

где  $V_i = 1/\rho_i$  — удельный объем  $i$ -го компонента,  $\alpha_i$  — массовое содержание ( $\sum \alpha_i = 1$ ). Здесь и далее знаком  $\sum$  обозначается суммирование по всем  $i$  от 1 до  $n$ . Дифференцируем (2) по давлению  $p$ , которое предполагается одинаковым во всей смеси, и замечая, что  $V_i^2(dp/dV_i) = -c_i^2$  ( $c_i$  — объемная скорость звука в  $i$ -м компоненте смеси), находим

$$K = V / \sum \alpha_i V_i K_i^{-1}. \quad (3)$$

Подставляя  $V$  из (2) в (3) и полагая  $\sigma_i = aK_i$ , получаем формулу для расчета прочности смеси:

$$\sigma = \sum \alpha_i V_i / \sum \alpha_i V_i \sigma_i^{-1} = 1 / \sum \gamma_i \sigma_i^{-1}, \quad (4)$$

где  $\gamma_i = \alpha_i V_i / V$  — объемное содержание  $i$ -го компонента в смеси.

По правилам испытаний ВВ на чувствительность к удару методом критических напряжений [2], в процессе которых определяется прочность заряда, исследуемое вещество в виде тонкого слоя прессуется под весьма высоким давлением (до 0,5 ГПа). Но из-за плохой прессуемости тонких слоев прочность получаемых зарядов ВВ меньше максимальной, рассчитываемой по (2), на несколько (до 10 и более) процентов. Пониженную плотность зарядов невозможно объяснить только наличием воздушных включений между кристаллами ВВ. Мы полагаем, что межкристаллическое пространство заполнено мелкодисперсными частицами — продуктами разрушения поверхностных слоев кристаллов, образовавшимися при прессовании заряда. Будем считать конгломерат этих пылевидных частиц  $(n+1)$ -м независимым компонентом заряда СТВС, объемное содержание которого  $\Pi = 1 - \sum \gamma_i > 0$  и прочность  $\sigma_0$ .

С учетом нового компонента смеси представим (4) в виде

$$\sigma = \left( (1 - \Pi) \frac{\sum \alpha_i V_i / \sigma_i}{\sum \alpha_i V_i} + \frac{\Pi}{\sigma_0} \right)^{-1}. \quad (5)$$

Механической жесткостью кристаллов размером  $r_i$  назовем произведение  $\sigma_i r_i$ . Будем полагать, что  $r_0 = \sum \alpha_i r_i$  — характерный размер промежутков между кристаллами, и по аналогии с (3) запишем выражение для оценки жесткости межкристаллической среды:

$$(\sigma_0 r_0)^{-1} = \sum \alpha_i (\sigma_i r_i)^{-1}. \quad (6)$$

После подстановки (6) в (5) получим в окончательном виде формулу для расчета прочности заряда СТВС, которая в случае бинарной ( $n = 2$ ) смеси записывается так:

$$\frac{\sigma}{\sigma_1} = \frac{R_1}{(1 - \Pi)(1 + R_2(1 + b))}, \quad (7)$$

$$b = \frac{\Pi(1 - \alpha)R_1R_3R_4}{(1 - \Pi)R_2},$$

где  $R_1 = 1 + \alpha\rho_1/(1 - \alpha)\rho_2$ ,  $R_2 = \alpha\rho_1\sigma_1/(1 - \alpha)\rho_2\sigma_2$ ,  $R_3 = 1 + \alpha r_1\sigma_1/(1 - \alpha)r_2\sigma_2$ ,  $R_4 = 1 + \alpha r_2/(1 - \alpha)r_1$ ,  $\sigma_1$  — прочность 1-го компонента,  $\alpha$  — содержание 2-го компонента в смеси. Из (7) следует, что  $\sigma \rightarrow \sigma_1$  при  $\alpha \rightarrow 0$  и  $\sigma \rightarrow \sigma_2$

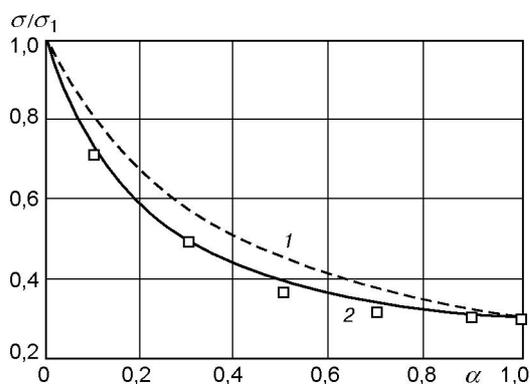


Рис. 1. Предел прочности смеси октоген — тротил в зависимости от содержания тротила:

1 — расчет по (4), 2 — расчет по (7), точки — эксперимент [4]

при  $\alpha \rightarrow 1$  для всех  $\Pi$ . Если заряд спрессован до максимальной плотности ( $\Pi = 0$ ), то (7) переходит в (4). Из сравнения (7) и (4) следует, что в (7) величина  $b > 0$  играет роль корректирующего параметра для основной формулы (4). Его роль мала, если частицы компонентов смеси приблизительно одинаковы ( $r_1 \approx r_2$ ), но она заметно возрастает, когда  $r_1 \gg r_2$  или  $r_1 \ll r_2$ .

На рис. 1 приведены рассчитанные по (7) значения  $\sigma$  в зависимости от  $\alpha$  для смеси октогена (здесь и далее обозначено индексом 1) с тротилом (индекс 2) при  $r_1 = 4$  мкм,  $r_2 = 70$  мкм,  $\rho_1 = 1900$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_2 = 1630$  кг/м<sup>3</sup>,  $\sigma_1 = 130$  МПа,  $\sigma_2 = 40$  МПа. Точками показаны экспериментальные данные [4]. Хорошее согласие теории и эксперимента получено при  $\Pi = 0,1$ . На рисунке представлена также зависимость  $\sigma(\alpha)$ , рассчитанная по (4) для зарядов с идеальной сплошностью ( $\Pi = 0$ ).

**1.2. Химико-кинетические характеристики СТВС.** Под кинетическими характеристиками ВВ будем понимать данные calorimetric исследований по удельной (на единицу объема) скорости тепловыделения, которая в соответствии с законом Аррениуса определяется энергией активации  $E$  и предэкспоненциальным множителем  $Z$ . Если исходить из того, что реакционные способности компонентов смеси близки между собой, то с приемлемой точностью можно считать, что скорость разложения смеси равна скорости разложения каждого компонента, и поэтому можно считать, что кинетические характеристики компонентов приблизительно совпадают и любая пара их значений ( $E_i, Z_i$ )

может быть выбрана в качестве кинетической характеристики СТВС.

Трудности возникают, когда компоненты смеси обладают различной термостабильностью. Тогда каждая из них разлагается с максимальной скоростью тепловыделения в своем температурном диапазоне, и единственного набора кинетических характеристик СТВС не существует. Однако на практике, особенно если имеется необходимость лишь в средней (по температуре) оценке термостойкости СТВС, пользуются некоторыми брутто-значениями параметров  $E$  и  $Z$ , которые, как мы предполагаем, связаны со значениями  $E_i$  и  $Z_i$  по определенному закону. Действительно, если содержание всех компонентов много меньше, чем содержание 1-го, то параметры  $E$  и  $Z$  смеси будут приблизительно характеризоваться значениями  $E_1$  и  $Z_1$ . Аналогичная ситуация наблюдается и в случае, когда в смеси преобладает 2-й компонент, и т. д.

Развивая эту модель термораспада СТВС, представим, что при постепенном изменении состава смеси происходит более или менее плавный переход от одного закона термораспада, характерного для преобладания в смеси 1-го компонента, к другому закону, который описывает термораспад 2-го компонента, и т. д. В случае бинарной смеси можно предложить следующие формулы, в которых брутто-значения активационных параметров термораспада смеси связаны с соответствующими параметрами индивидуальных компонентов:

$$E(\alpha) = E_1 + (E_2 - E_1)/f_E(\alpha), \quad (8)$$

$$Z(\alpha) = Z_1 + (Z_2 - Z_1)/f_Z(\alpha),$$

$$f_E(\alpha) = 1 + C_1 \exp \frac{C_2(1 - \alpha/\alpha_T)}{\alpha(1 - \alpha)},$$

$$f_Z(\alpha) = 1 + C_3 \exp \frac{C_4(1 - \alpha/\alpha_T)}{\alpha(1 - \alpha)}.$$

Легко видеть, что в предельных случаях  $\alpha = 0$  и  $\alpha = 1$  формулы (8) дают активационные характеристики индивидуальных компонентов. В то же время они позволяют адекватно описать термораспад взрывчатой смеси, если удачно подобрать параметры  $C_1$ – $C_4$ , определяющие плавность перехода от первого закона термораспада ко второму. Параметр  $\alpha_T$  — содержание 2-го компонента, вблизи которого совершается указанный переход.

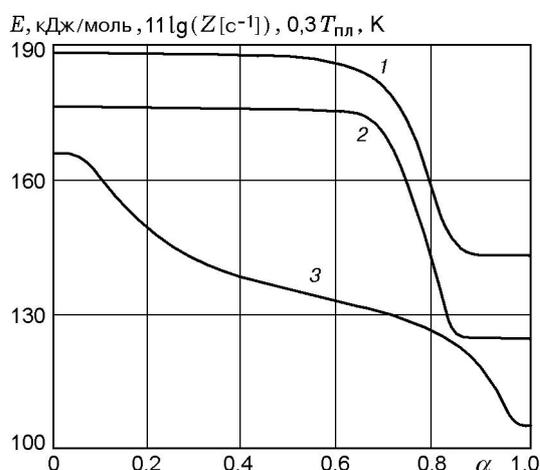


Рис. 2. Зависимости энергии активации (кривая 1), предэкспонента (2) и температуры плавления (3) смеси октоген — тротил от содержания тротила

В (8) подразумевается, что ни один из компонентов смеси не является инертным веществом. В крайнем случае он может подвергаться пиролизу, закономерности которого также описываются набором некоторых параметров ( $E$  и  $Z$ ). К сожалению, удовлетворительного способа априорной оценки величины  $\alpha_T$  нет. Можно лишь утверждать, что если компоненты смеси сильно различаются по своей термостойкости, то  $\alpha_T \rightarrow 0$  или  $\alpha_T \rightarrow 1$ . Если вклад каждого компонента в суммарную скорость тепловыделения при термораспаде смеси приблизительно одинаков, то  $\alpha_T \approx 0,5$ .

На рис. 2 приведены рассчитанные по (8) зависимости  $E(\alpha)$  и  $Z(\alpha)$  для смеси октогена с тротилом. Они получены при  $E_1 = 188$  кДж/моль,  $E_2 = 144$  кДж/моль,  $Z_1 = 10^{16}$  с $^{-1}$ ,  $Z_2 = 10^{11,4}$  с $^{-1}$  (см. [1]) и при подобранных значениях констант:  $C_1 = 6$ ,  $C_2 = 2,7$ ,  $C_3 = 0,6$ ,  $C_4 = 7$  и  $\alpha_T = 0,7$ . Можно выделить две характерные «зоны влияния» компонентов: октогена при  $0 \leq \alpha \leq \alpha_T$  и тротила при  $\alpha_T \leq \alpha \leq 1$ .

**1.3. «Температура плавления» смеси  $T_{пл}$ .** Методологические трудности, встретившиеся в п. 1.2. еще более возрастают при определении «температуры плавления» смеси  $T_{пл}$ , под которой будем понимать некоторую термодинамическую характеристику, от которой зависит механическая прочность смеси  $\sigma$  [4]. Учитывая некоторую общность процессов термораспада и плавления кристаллов СТВС (начинаются на поверхностных дефектах, протекают в кинетическом режиме с характерными значениями ак-

тивационных параметров и т. д.), будем произвольно описывать величину  $T_{пл}$  как функцию состава смеси  $\alpha$  формулами, аналогичными (8), т. е.

$$T_{пл}(\alpha) = T_{пл,1} + (T_{пл,2} - T_{пл,1})/f_T(\alpha),$$

$$f_T(\alpha) = 1 + C_5 \exp \frac{C_6(1 - \alpha/\alpha_{п})}{\alpha(1 - \alpha)},$$

но с другими константами  $C_5$ ,  $C_6$  и с параметром перехода  $\alpha_{п}$ . Заметим при этом, что величина  $T_{пл}$  особой роли в расчетах критических параметров инициирования СТВС не играет, так как она входит всего лишь в виде неглавного члена в сумму  $T_{пл} + \beta p_{кр}$ , которая определяет критическую температуру  $T_{кр}$  «горячего очага» при ударе [2, 4]. Зависимость  $T_{пл}(\alpha)$  для смеси октоген — тротил представлена на рис. 2. При ее расчете использованы значения  $T_{пл,1} = 553$  К,  $T_{пл,2} = 353,5$  К,  $C_5 = 0,7$ ,  $C_6 = 0,3$  и  $\alpha_{п} = 0,7$ . Видно, что кривая  $T_{пл}(\alpha)$  больше похожа на прочностную кривую  $\sigma(\alpha)$ , чем на кинетические кривые  $E(\alpha)$  и  $Z(\alpha)$ . На связь прочности  $\sigma$  с температурой плавления индивидуальных ВВ впервые указано в работе [2].

**1.4. Показатели чувствительности смеси октоген — тротил.** Если известен элементный состав и энтальпия состава ( $\Delta H_i$ ) компонентов, то расчет теплоты взрыва смеси  $Q$  затруднений не вызывает и проводится по известным правилам [5]. Теплоемкость смеси  $c_p$  обычно рассчитывают по аддитивному соотношению  $c_p = \sum \alpha_i c_{p,i}$ , которое представляется убедительным ввиду малого различия теплоемкостей твердых органических веществ. По этой же причине будем считать, что пьезокоэффициент температуры плавления  $\beta$  также является аддитивной функцией  $\beta_i$  компонентов смеси.

Используем полученные сведения о физико-химических и взрывчатых характеристиках СТВС и рассчитаем по методу [1] показатели чувствительности смеси октоген — тротил. Исходные данные для расчета приведены выше, кроме  $c_{p,1} = 1,05$  кДж/(кг·К),  $c_{p,2} = 1,465$  кДж/(кг·К),  $\beta_1 = 0,20$  К/МПа,  $\beta_2 = 0,29$  К/МПа,  $\Delta H_1 = 253$  Дж/кг,  $\Delta H_2 = -328$  Дж/кг [5]. В расчетах нами было установлено, что теплота взрыва смеси практически линейно зависит от состава, и поэтому  $Q = (1 - \alpha)Q_1 + \alpha Q_2$ , где  $Q_1 = 5,53$  МДж/кг и  $Q_2 = 4,22$  МДж/кг.

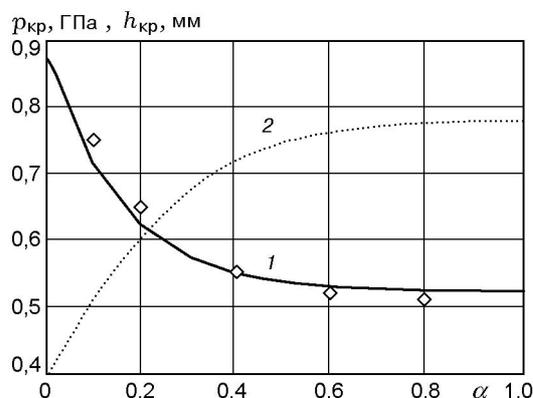


Рис. 3. Показатели чувствительности смеси октоген — тротил в зависимости от содержания тротила в ней:

1 —  $p_{кр}$ , 2 —  $h_{кр}$ , точки — эксперимент [4]

Расчет параметров инициирования СТВС проводился с шагом по содержанию тротила  $\Delta\alpha = 0,01$ . Результаты представлены на рис. 3 в виде зависимостей  $p_{кр}(\alpha)$  и  $h_{кр}(\alpha)$ .

Анализируя рис. 3, отметим наличие резкого, почти скачкообразного перехода от значения  $p_{кр,1}$ , соответствующего давлению инициирования октогена, к значению  $p_{кр,2}$ , характерному для тротила, при содержании последнего в смеси  $\alpha \approx 0,7$ . Полученное значение  $\alpha$  совпадает с предельным содержанием тротила  $\alpha_T$ , при котором его влияние на характеристики термораспада смеси становится определяющим (см. рис. 2). Заметим также, что все физико-химические и взрывчатые характеристики СТВС, кроме термоактивационных, предполагались линейно-аддитивными по  $\alpha$  и поэтому не могли стать причиной скачкообразного поведения зависимости  $p_{кр}(\alpha)$  (прочность заряда  $\sigma$  несильно влияет на величину  $p_{кр}$ ). Отсюда следует, что термоактивационные параметры играют решающую роль в инициировании СТВС ударом. Подтвердим этот вывод расчетами критических параметров инициирования твердых смесей на основе перхлората аммония (ПХА).

## 2. СМЕСИ НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

Использовать напрямую формулы § 1 для расчета показателей чувствительности СТВС на основе ПХА, нельзя, так как закон термораспада ПХА существенно отличается от закона термораспада твердых органических ВВ.

Действительно, термическое разложение ПХА идет в две стадии [6]. На 1-й (низкотемпературной) стадии, протекающей на дефектах кристаллов, выделяется доля  $\eta < 0,3$  потенциальной химической энергии ПХА. Окончательное разложение ПХА до конечных продуктов происходит на 2-й (высокотемпературной) стадии, протекающей в объеме кристаллов.

Существует мнение [7], что разложение ПХА на 1-й стадии сенсibiliзируется хлорной кислотой (ХК), адсорбированной на дефектах кристаллов, которая менее термостойка, чем ПХА, и поэтому играет роль инициатора процесса его распада. Разложение ПХА начинается с диссоциации на аммиак и ХК, которая, таким образом, продолжает реакционный процесс. Согласно [8] термораспад ХК характеризуется параметрами  $E_{ХК} = 121$  кДж/моль и  $Z_{ХК} = 10^{12}$  с<sup>-1</sup>. Сенсibiliзирующее влияние ХК на распад ПХА учтем путем понижения энергии активации ПХА  $E_0 = 126$  кДж/моль на величину, зависящую от дефектности кристаллов, т. е. от величины  $\eta$ , а также от реакционной способности и содержания горючего компонента, взаимодействующего с ПХА. В результате необходимое для расчетов значение энергии активации ПХА запишем в виде

$$E_1 = E_0(1 - q_1\alpha^u \text{th}(C_7\eta)), \quad (9)$$

где  $q_1 = (E_0 - E_{ХК})/E_0$  — относительная разность энергий активации термораспада ПХА и ХК,  $u$  — эмпирическая константа, характеризующая химическую активность горючего. Константа  $C_7$  выбирается из условия достижения функцией  $\text{th}(x)$  значения, близкого к 1, при значении  $\eta \approx 0,3$ , соответствующем 1-й стадии разложения ПХА. Отсюда находим, что  $C_7 = 7 \div 8$ .

Чтобы скорость термораспада ПХА после введения  $E_1$  сохранилась на прежнем уровне, компенсируем уменьшение  $E_0$  соответствующим увеличением предэкспонента  $Z_0$  и получим

$$Z_1 = Z_0(1 + q_2\alpha^v \text{th}(C_7\eta)), \quad (10)$$

где  $q_2 = (Z_{ХК} - Z_0)/Z_0$  — относительная разность предэкспонентов ПХА и ХК,  $v$  — константа, зависящая от активности горючего. Используем рассмотренные модельные представления о термораспаде ПХА для расчета некоторых закономерностей механического инициирования смесей ПХА с горючими компонентами.

**2.1. Смесь ПХА с невзрывчатым компонентом (ПММА).** В работе [9] измерены значения  $p_{кр}$  для смеси ПХА с полиметилметакрилатом (ПММА) 80/20 при  $0 < \eta < 0,4$ . Напомним, что ПММА является линейным полимером с плотностью  $\rho_2 = 1190 \text{ кг/м}^3$ , прочностью  $\sigma_2 = 118 \text{ МПа}$  и теплоемкостью  $c_{p,2} = 1,47 \text{ кДж/(кг·К)}$ . Он размягчается при температуре  $T_{пл,2} = 393 \text{ К}$  и подвергается пиролизу при  $T > 593 \text{ К}$ . Возможная причина малой термостойкости и легкой горючести ПММА заключается в относительно небольшой прочности связи С—С, равной  $E_2 = 332 \text{ кДж/моль}$  [10]. Оценка по этой энергии характеристической частоты колебаний связи С—С в ПММА дает значение  $Z_2 = 8,3 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ .

Рассчитаем тепловой эффект реакции химического взаимодействия ПХА с ПММА. Поскольку активными зонами этой реакции являются дефекты кристаллов ПХА, доля которых в массе вещества составляет  $\eta$ , то тепловыделение при взаимодействии ПХА с ПММА будет пропорционально некоторой функции  $\eta$ , поэтому тепловой эффект реакции можно записать в виде

$$Q = (1 - \alpha)Q_0 + (Q_m - (1 - \alpha)Q_0) \text{th}(C_7\eta), \quad (11)$$

где  $Q_0 = 1,37 \text{ МДж/кг}$  и  $Q_m = 4,19 \text{ МДж/кг}$  — теплоты взрыва ПХА и смеси ПХА/ПММА 80/20 соответственно. При  $\eta = 0$  (бездефектные кристаллы) взаимодействие ПХА с ПММА отсутствует и тепловой эффект определяется только разложением ПХА. Если  $\eta > 0,3$ , то взаимодействие ПХА с ПММА протекает с максимальным тепловыделением.

Принимая для ПХА значения  $c_{p,1} = 1,3 \text{ кДж/(кг·К)}$ ,  $\sigma_1 = 185 \text{ МПа}$ ,  $T_{пл,1} = 820 \text{ К}$  [1],  $u = 0,5$ ,  $v = 3$ , полагая  $\beta_1 = \beta_2 = 0,26 \text{ К/МПа}$  и характеризуя смесь ПХА/ПММА 80/20 значениями  $\sigma = 155 \text{ МПа}$ ,  $C_7 = 7$ , рассчитаем по [1] критические параметры инициирования этой смеси в зависимости от параметра  $\eta$ . Результаты расчетов  $p_{кр}(\eta)$  и  $h_{кр}(\eta)$  представлены на рис. 4 вместе с экспериментальными данными [9]. Отмечая хорошее совпадение результатов теории и эксперимента, заметим, что в данном случае оно объясняется влиянием на показатели чувствительности преимущественно теплового эффекта реакции (11) и в меньшей степени влиянием кинетических характеристик термораспада ПХА, так как аналогичный расчет при

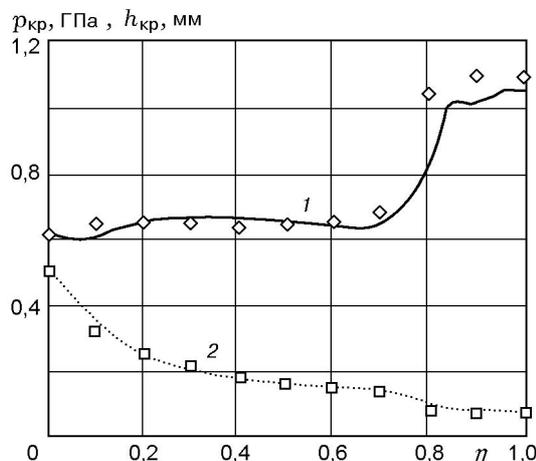


Рис. 4. Расчетные и экспериментальные значения показателей чувствительности смеси ПХА/ПММА в зависимости от  $\eta$ :

1 —  $p_{кр}$ , 2 —  $h_{кр}$ , точки — эксперимент [9]

условии  $E_1 = E_0$  и  $Z_1 = Z_0$  дает приблизительно такое же совпадение результатов. Из рис. 4 также следует, что смесь бездефектного ПХА с ПММА 80/20 характеризуется давлением инициирования 0,88 ГПа, т. е. пониженной чувствительностью к удару (на уровне пикриновой кислоты [1, 2]).

Продолжим анализ чувствительности к удару смеси ПХА/ПММА и рассчитаем показатели чувствительности в зависимости от состава смесей при разных фиксированных значениях  $\eta$ . В [9] отмечено, что глубина разложения ПХА на 1-й стадии увеличивается с размером частиц  $r_1$ . Приблизительно эту связь можно записать в виде  $\eta \approx 10^{-2} r_1^{2/3}$ , где  $r_1$  выражено в мкм. Поэтому зависимости  $p_{кр}(\alpha, r_1)$  и  $p_{кр}(\alpha, \eta)$  в указанном смысле эквивалентны. Исходные данные для расчета по (7) прочности зарядов ПХА с ПММА ( $r_2 \approx 10 \text{ мкм}$ ) представлены в таблице. Для расчета кинетических характеристик смеси примем в (8) следующие значения констант:  $C_1 = 1,7$ ,  $C_2 = 1,3$ ,  $C_3 = 400$ ,  $C_4 = 2,5$ ,  $C_5 = C_6 = 3$ ,  $\alpha_T = 0,95$ ,  $\alpha_{п} = 0,9$ . По этим данным рассчитаны согласно [1] зависимости  $p_{кр}(\alpha)$ , которые представ-

$\eta$	$r_1$ , мкм	$r_2$ , мкм	$\Pi$	$p_{кр, \min}$ , ГПа	$h_{кр, \min}$ , мм
0,01	5	5	0,02	0,825	0,478
0,1	25	5	0,02	0,601	0,712
0,35	250	15	0,03	0,514	0,808

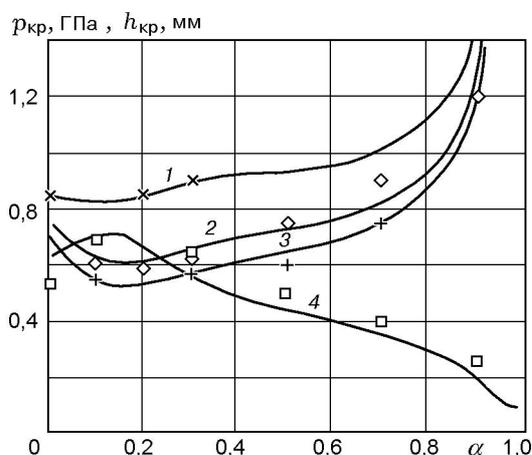


Рис. 5. Расчетные и экспериментальные значения показателей чувствительности смеси ПХА/ПММА в зависимости от содержания ПММА при различных значениях  $\eta$ :

1–3 —  $p_{кр}$ , 4 —  $h_{кр}$ , точки — эксперимент [9];  $\eta$ : 1 — 0,01, 2, 4 — 0,1, 3 — 0,35

лены на рис. 5 вместе с экспериментальными результатами [9]. Там же приведена кривая  $h_{кр}(\alpha)$ , полученная для смеси на основе ПХА с  $r_1 = 25$  мкм.

Все расчетные зависимости немонотонны, с характерными экстремумами в точке стехиометрии для данной смеси:  $\alpha_{ст} = 0,15$ . Значения  $p_{кр, \min}$  и  $h_{кр, \max}$  приведены в таблице. Анализируя полученные результаты, отметим следующее: 1) уровень чувствительности определяется калорийностью смеси, которая зависит от  $\eta$  при всех  $\alpha < \alpha_T$ ; 2) влияние на чувствительность смеси реакционной способности окислителя как системы ПХА — ХК особенно велико при малых значениях  $\alpha \approx \alpha_{ст}$ . При остальных  $\alpha < \alpha_T$  расчет показателей чувствительности смеси дает такие же результаты, как и просто с ПХА в качестве окислителя. В смеси ПХА/ПММА  $\alpha_T \approx \alpha_{п} \approx 0,9$ . В смесях ПХА с взрывчатыми горючими значения указанных параметров значительно ниже.

## 2.2. Смеси ПХА с взрывчатыми компонентами.

Экспериментальные данные о чувствительности смесей ПХА с тротилом и октогеном приведены в работах [9, 11], в которых использовался «обычный» ПХА с  $\eta \approx 0,2$ . С этим значением  $\eta$  рассчитаны зависимости  $p_{кр}(\alpha)$  и  $h_{кр}(\alpha)$ , представленные на рис. 6. В расчетах использованы следующие значения констант:  $u = 0,2$ ,  $v = 1,6$ ,  $C_1 = 0,8$ ,  $C_2 = 1$ ,  $C_3 = 400$ ,  $C_4 = 2,6$ ,  $C_5 = C_6 = 3$ ,  $\alpha_T = 0,25$ ,  $\alpha_{п} = 0,9$  для смеси

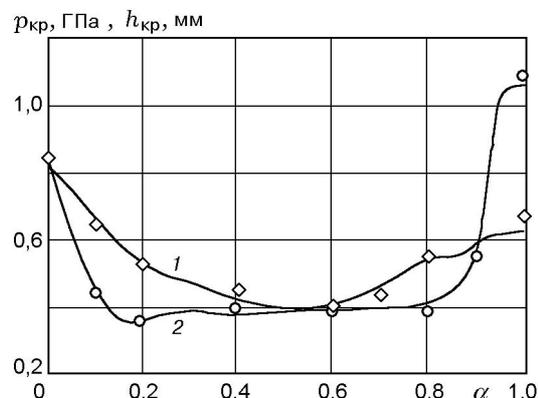


Рис. 6. Расчетные и экспериментальные ([9, 11], точки) значения  $p_{кр}$  смесей ПХА с тротилом (кривая 1) и с октогеном (кривая 2) в зависимости от содержания ВВ

ПХА с тротилом;  $u = 0,2$ ,  $v = 2,3$ ,  $C_1 = 1,1$ ,  $C_2 = 1,2$ ,  $C_3 = 300$ ,  $C_4 = 3$ ,  $C_5 = 0,8$ ,  $C_6 = 0,7$ ,  $\alpha_T = 0,7$ ,  $\alpha_{п} = 0,6$  для смеси ПХА с октогеном. От соответствующих констант для смеси ПХА/ПММА они существенно отличаются значениями  $u$  и  $\alpha_T$ , определяющими кинетические характеристики смесей. Между собой указанные наборы констант отличаются величинами  $C_5$ ,  $C_6$  и  $\alpha_{п}$ , которые определяют прочностные характеристики смесей.

Из представленных данных можно сделать следующие выводы: 1) судя по значениям  $u$  и  $\alpha_T$  химическое взаимодействие ПХА с тротилом и октогеном протекает активнее, чем с ПММА, причем взаимодействие с тротилом более интенсивно, чем с октогеном; 2) в отличие от смесей ПХА с тротилом и ПММА смесь ПХА с октогеном характеризуется высокой прочностью, которая через запас энергии в системе нагружения активно способствует взаимодействию компонентов смеси при разрушении заряда. Отсюда имеем пониженные значения констант  $C_5$ ,  $C_6$  и  $\alpha_{п}$ .

Итак, предложенная в работе приближенная физико-химическая модель механического инициирования зарядов СТВС позволяет с достаточной для прикладных расчетов точностью рассчитывать критические параметры возбуждения взрыва при ударе на копке. По мере накопления расчетных данных, сверенных с экспериментом, в дальнейшем можно получить надежные значения введенных в расчет констант и, таким образом, уверенно прогнозировать уровень чувствительности новых смесевых композиций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Дубовик А. В.** Расчет показателей чувствительности твердых ВВ к удару // Докл. АН СССР. 1986. Т. 268, № 2. С. 377–380.
2. **Афанасьев Г. Т., Боболев В. К.** Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. М.: Наука, 1968.
3. **Столяров Е. А., Орлова Н. Г.** Расчет физико-химических свойств жидкостей. Л.: Химия, 1976.
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. **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. **Bircumshaw L. L., Newman B. 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.
7. **Гиллори В. А., Кинг М.** Термическое разложение перхлората аммония // Ракетная техника и космонавтика. 1970. Т. 8, № 6. С. 190–192.
8. **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, вып. 104. 1979. С. 44–51.
9. **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.
10. **Краткий справочник физико-химических величин** // Ред. А. А. Равдель и А. М. Пономарева. Л.: Химия, 1983.
11. **Боболев В. К., Карпухин И. А., Теселкин В. А.** Роль химического взаимодействия компонентов при возбуждении взрыва в смесях перхлората аммония и горючего // Горение и взрыв: Материалы 3-го Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. М.: Наука, 1972. С. 515–518.

*Поступила в редакцию 22/IX 1999 г.*

---