

СКОРОСТЬ ДЕТОНАЦИИ КОМПОЗИЦИИ БТНЭН/АІ

М. Ф. Гоголя, М. Н. Махов, М. А. Бражников, А. Ю. Долгобородов

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, gogul@polymer.chph.ras.ru

Экспериментально исследовано влияние добавки Al на скорость детонации БТНЭН. Показано, что зависимость скорости детонации БТНЭН от начальной плотности близка к линейной, а для смеси БТНЭН/Al (75/25) характерно увеличение наклона зависимости с повышением плотности. Добавление Al снижает скорость детонации БТНЭН. Определена область плотностей с максимальным снижением скорости. Сравнение экспериментальных скоростей детонации смеси БТНЭН/Al с опубликованными результатами расчетов, проведенных с учетом возможности смены фазового состояния Al_2O_3 , показало необходимость совершенствования использованной при расчете термодинамической модели.

Ключевые слова: скорость детонации, бис(2,2,2-тринитроэтил)нитрамин, алюминий, фазовое состояние Al_2O_3 .

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач теории и практики взрывчатых веществ (ВВ) является создание модели, адекватно описывающей процесс детонации взрывчатых систем. Такая модель должна основываться на результатах всесторонних исследований взрывчатых характеристик ВВ. В настоящее время накоплен значительный материал по параметрам детонации индивидуальных ВВ, однако многие закономерности детонации смесевых ВВ не исследованы. В полной мере это относится к одному из наиболее перспективных классов взрывчатых систем — к составам, содержащим энергетически выгодные добавки (алюминий, бор и т. д.).

Наиболее широкое применение в практике находят алюминизированные взрывчатые композиции. Одним из примеров численного моделирования детонации алюминизированных ВВ является работа [1], в которой приведены результаты вычислений скоростей детонации смесей на основе октогена, гексогена и бис(2,2,2-тринитроэтил)нитрамина (БТНЭН), полученные с использованием термодинамического кода TDS [2]. Расчеты основаны на статистико-механическом уравнении состояния для газообразных и жидких продуктов детонации и на полуэмпирическом уравнении состояния для наночастиц углерода и жидких фаз Al и Al_2O_3 . При этом рассматрива-

лись два варианта поведения Al в зоне химической реакции детонационной волны: 1) Al не реагирует, но может плавиться, 2) Al реагирует с продуктами детонации (ПД). В последнем случае учитывалась возможность образования в зоне химической реакции детонационной волны жидкой и твердой фаз Al_2O_3 . Показано, что «плавление Al_2O_3 может протекать в ПД исследуемых композиций при средних значениях начальных плотностей ВВ в заряде. Этот фазовый переход может влиять на детонационные характеристики и может быть обнаружен экспериментально» [1].

Известно, что для большинства индивидуальных ВВ наблюдается линейная зависимость скорости детонации от плотности заряда. В то же время, согласно [1], для алюминизированных составов расчетная зависимость скорости детонации от начальной плотности имеет участок с замедленным темпом роста скорости. Причем чем выше массовое содержание Al (в пределах до 25 %) и степень превращения Al, тем при большей плотности ВВ в заряде нарушается линейность зависимости и увеличивается протяженность переходной области.

Для составов на основе октогена и гексогена с 25 % Al заметная (в эксперименте) переходная область должна наблюдаться только при 50%-м превращении Al в зоне реакции детонационной волны. Однако гексоген и октоген имеют отрицательный кислородный баланс (КБ = -21.6 %). Поэтому трудно ожидать высокой полноты окисления Al для составов на основе этих ВВ. Целесообразно проводить исследования смесей с положительным

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32553).

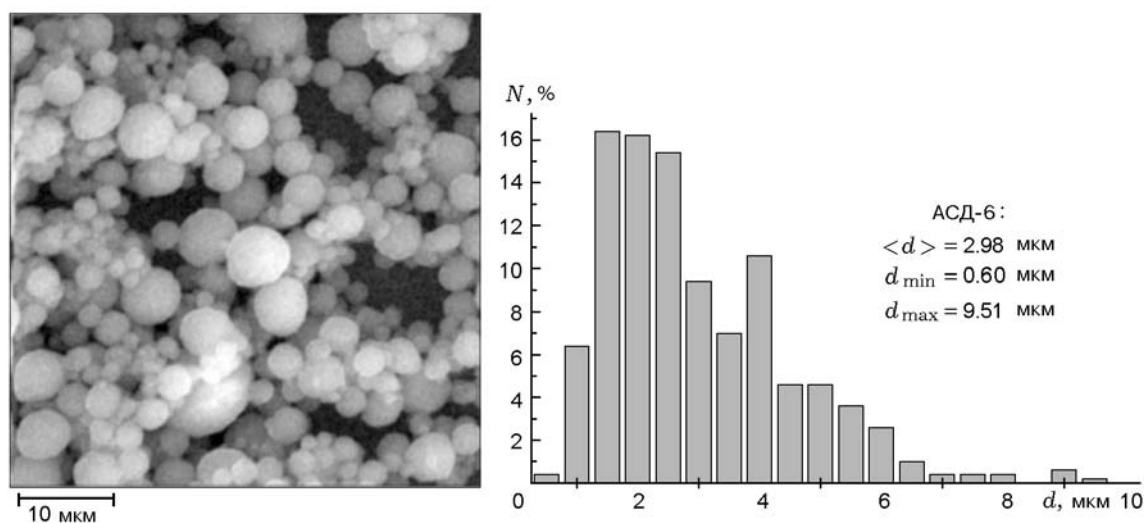


Рис. 1. Фотография порошка АСД-6 и распределение числа (N) частиц Al по размеру (среднестатистический размер частиц 2.98 мкм, среднемассовый — 3.6 мкм)

КБ, например, БТНЭН (КБ = +16.5 %). Исходя из имеющихся экспериментальных данных, можно предположить, что при детонации смесей БТНЭН/Al степень окисления алюминия в зоне реакции будет больше, чем в случае композиций на основе ВВ с отрицательным КБ. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты измерений профилей давления и температуры ПД, а также теплот взрыва смесей БТНЭН/Al [3–5]. Так, несмотря на более низкую теплоту взрыва БТНЭН по сравнению с октогеном, композиции БТНЭН/Al существенно превосходят по этому параметру составы октоген/Al. Эти результаты свидетельствуют о более активном взаимодействии Al с продуктами взрывчатого разложения БТНЭН. Очевидно, что при более высоком содержании Al_2O_3 должно наблюдаться и более заметное влияние фазового состояния этого продукта на параметры детонации.

В настоящей работе экспериментально исследована зависимость скорости детонации смеси БТНЭН/Al (75/25) от плотности заряда и проведено сравнение с расчетными данными [1]. Кроме того, были измерены скорости детонации зарядов БТНЭН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

БТНЭН ($C_4H_4O_{14}N_8$) — мощный органический окислитель с плотностью монокристалла $\rho_0 = 1.96$ г/см³ [6]. Исходные кристаллы

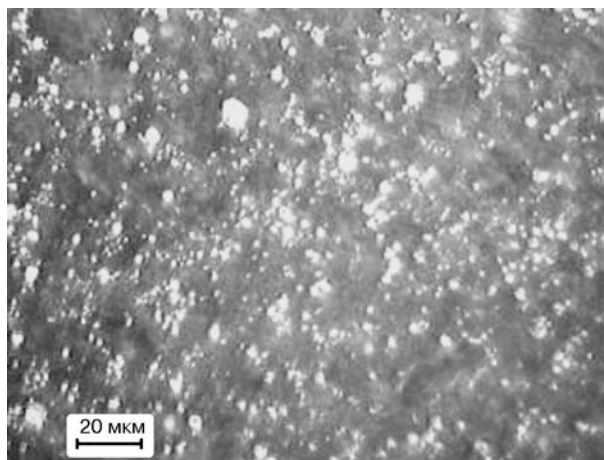


Рис. 2. Фотография поверхности прессованного заряда БТНЭН/Al плотностью $\rho_0 = 1.96$ г/см³ (светлые фрагменты — частицы Al)

БТНЭН имели игольчатую структуру со средним диаметром «иголок» $15 \div 40$ мкм и длиной до 500 мкм. В смесях использовался порошок Al марки АСД-6 со среднемассовым размером частиц 3.6 мкм (рис. 1) и содержанием активного алюминия 0.96. Приготовление (смешение и измельчение фарфоровыми шарами) чистого БТНЭН и его смеси с Al осуществлялось в инертной жидкости (гексан) с помощью валковой мельницы в течение 8 ч. Полученная смесь высушивалась до полного удаления жидкости.

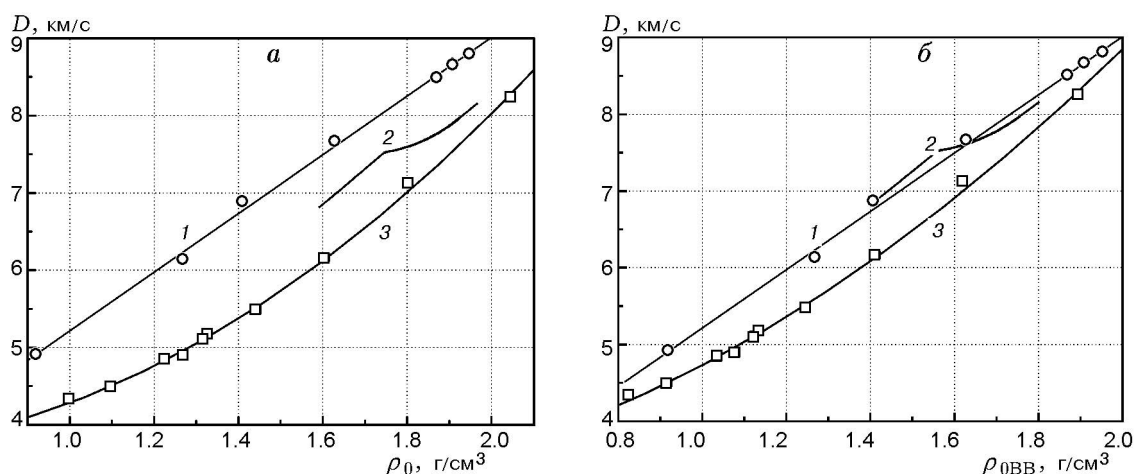


Рис. 3. Зависимости скорости детонации от плотности заряда (а) и плотности БТНЭН в заряде (б):

1 — экспериментальные данные для БТНЭН и их аппроксимация (прямая); 2, 3 — система БТНЭН/АI: 2 — расчет в предположении, что степень превращения АI составляет 50 % [1], 3 — экспериментальные данные и их аппроксимация

Анализ микрофотографий показал, что размер частиц АI в ходе приготовления смеси не менялся, а характерные размеры основной массы частиц БТНЭН составляли 10 ÷ 15 мкм.

Плотные образцы изготавливали методом холодного одностороннего прессования с добавлением небольшого количества хлороформа. Фотография поверхности прессованного заряда БТНЭН/АI приведена на рис. 2.

Прессованный образец БТНЭН/АI состоит из областей, обогащенных и обедненных алюминием. Их размер 10 ÷ 40 мкм, при этом масштаб неоднородностей сравним с размерами зерен ВВ.

При измерении скорости детонации использовались заряды диаметром 20 мм и длиной не менее 60 мм. Заряды БТНЭН/АI с начальной плотностью ниже 1.32 г/см³ (для чистого БТНЭН — 1.27 г/см³) помещались в плексигласовую оболочку толщиной 0.65 мм. Заряды с более высокой плотностью исследовались без оболочки.

Для определения скорости детонации использовались ионизационные датчики. Интервалы времени измеряли аналого-цифровыми преобразователями с временным разрешением 5 ÷ 10 нс. Точность определения скорости была не хуже 50 м/с.

С целью исключения эффекта пересжата в опытах с разной плотностью зарядов использовались различные инициирующие системы. Заряды БТНЭН/АI плотностью $\rho_0 \geq$

1.80 г/см³ (для чистого БТНЭН — 1.63 г/см³) инициировались с помощью таблеток флегматизированного гексогена ($\rho_0 = 1.66$ г/см³, общая высота ≈ 30 мм). Для зарядов БТНЭН/АI с $\rho_0 = 1.32 \div 1.61$ г/см³ (для БТНЭН — 1.27 и 1.41 г/см³) также использовалась таблетка флегматизированного гексогена высотой ≈ 15 мм, за которой помещалась таблетка тротила ($\rho_0 = 1.37$ г/см³) высотой ≈ 20 мм. При более низких плотностях применялся заряд из насыщенного тротила ($\rho_0 = 1.0$ г/см³), помещенный в плексигласовую оболочку высотой 42 мм. В прессованных зарядах ионизационные датчики располагались через ≈ 20 мм начиная от плоскости инициирования, а в насыпных — на расстоянии ≈ 30 и 80 мм.

Данные по скорости детонации D , измеренные на последней базе, приведены на рис. 3 и в табл. 1 и 2, где ρ_0 и η — абсолютная и относительная плотность зарядов соответственно; ρ_{0BVV} — плотность БТНЭН в заряде БТНЭН/АI*; $\Delta = D_{\text{БТНЭН}} - D$; $D_{\text{БТНЭН}}$ — скорость детонации БТНЭН, вычисленная по зависимости

$$D_{\text{БТНЭН}}(\rho_0) = 1.415 + 3.799\rho_0$$

$$(R = 0.999, SD = 0.072).$$

*Плотность ВВ в алюминизированном заряде определяется формулой $\rho_{0BVV} = \alpha\rho_0\rho_{A1}/[\rho_{A1} - (1 - \alpha)\rho_0]$, где α — массовая доля ВВ.

Таблица 1
Зависимость скорости детонации
БТНЭН от плотности заряда

ρ_0 , г/см ³	η	D , км/с
1.95*	0.996	8.80
1.91**	0.974	8.66
1.87**	0.954	8.50
1.63	0.832	7.65
1.41	0.720	6.88
1.27	0.649	6.13
0.92	0.470	4.91

Примечание. *Данные [7], ** [3, 4].

Это соотношение, полученное аппроксимацией экспериментальных данных, незначительно отличается от зависимости $D_{\text{БТНЭН}} = 1.240 + 3.885\rho_0$, приведенной в [4]: при $\rho_0 > 1$ г/см³ отличие составляет менее 100 м/с и уменьшается с увеличением плотности.

Как показано в [4], добавление 15 % Al к БТНЭН уменьшает скорость детонации. Увеличение содержания Al до 25 % приводит к дополнительному снижению скорости. Так, для системы БТНЭН/Al (85/15) (размер частиц алюминия 150 ÷ 7 мкм) скорость детонации (при $\rho_{\text{ОВВ}} = 1.90$ г/см³) составляет 8.48 ÷ 8.40 км/с, а для состава БТНЭН/Al (75/25) (размер частиц алюминия 3.6 мкм) — 8.25 км/с. Снижение скорости при увеличении содержания Al может быть связано как с дополнительными потерями на сжатие и прогрев алюминиевых частиц, так и с уменьшением количества газообразных ПД при окислении алюминия. К сожалению, результаты измерений скорости детонации не позволяют разделить эти два фактора.

Если для БТНЭН зависимость скорости детонации во всем диапазоне плотностей можно аппроксимировать единой линейной функцией, то для смеси с Al зависимость носит иной характер. Экспериментальные точки для зарядов БТНЭН/Al могут быть описаны квадратичной зависимостью либо от плотности заряда, либо от плотности БТНЭН в заряде соответственно:

$$D_{\text{exp}}(\rho_0) = 3.934 - 1.348\rho_0 + 1.696(\rho_0)^2$$

$$(R = 0.998, SD = 0.059);$$

Таблица 2
Зависимость скорости детонации БТНЭН/Al
от плотности заряда

ρ_0 , г/см ³	η	D , км/с	$\rho_{\text{ОВВ}}$, г/см ³	$D_{\text{БТНЭН}}$, км/с	ΔD , км/с
2.05	0.974	8.25	1.90	8.63	0.38
1.80	0.857	7.12	1.62	7.58	0.46
1.61	0.763	6.15	1.41	6.79	0.64
1.44	0.686	5.48	1.25	6.16	0.68
1.33	0.631	5.17	1.13	5.72	0.55
1.32	0.627	5.10	1.12	5.69	0.59
1.27	0.604	4.89	1.08	5.52	0.63
1.23	0.583	4.84	1.04	5.35	0.51
1.10	0.523	4.48	0.92	4.90	0.42
1.01	0.478	4.33	0.83	4.55	0.22

$$D_{\text{exp}}(\rho_{\text{ОВВ}}) = 3.066 + 0.437\rho_{\text{ОВВ}} + 1.226(\rho_{\text{ОВВ}})^2$$

$$(R = 0.998, SD = 0.067).$$

Можно было бы предположить, что такой вид зависимости скорости детонации от плотности обусловлен влиянием диаметра заряда, которое различно при разных плотностях. Аналогичный ход кривых получен в [8] для смесей гексен/тротил/Al (45/30/25) и тротил/Al (80/20), обладающих более низкой детонационной способностью по сравнению с высокочувствительными композициями на основе БТНЭН [3, 4]. Авторами [8] исследована зависимость скорости детонации от диаметра заряда, что позволило выбрать диаметр для изучения влияния плотности. Для первой системы диаметр составлял ≥ 44.5 мм, для второй — ≥ 63 мм. Нелинейность зависимости скорости детонации от плотности авторы [8] объясняли «неидеальностью ВВ» и влиянием плотности на соотношение концентраций Al₂O₃ (твердый корунд) и (газообразного) субоксида Al₂O в ПД. Образование Al₂O предполагалось в связи с высокой температурой ПД. Как в указанной работе, так и в [1] особенности зависимости скорости детонации от плотности связывают с качественным различием составов алюминийсодержащих ПД при разных плотностях.

Вместе с тем нельзя исключить возможность влияния оболочки, используемой для малоплотных зарядов. Однако такое влияние, по-видимому, маловероятно, поскольку,

во-первых, применялась непрочная тонкая оболочка, во-вторых, исследуемая система обладает высокой детонационной способностью.

Кроме представления квадратичной зависимости, полученные результаты можно описать двумя линейными зависимостями:

$$D_{exp}^{L1}(\rho_0) = 1.770 + 2.511\rho_0 \quad (R = 0.987, \\ SD = 0.059) \text{ при } \rho_0 = 1.00 \div 1.42 \text{ г/см}^3;$$

$$D_{exp}^{L2}(\rho_0) = -1.210 + 4.612\rho_0 \quad (R = 0.999, \\ SD = 0.042) \text{ при } \rho_0 > 1.42 \text{ г/см}^3.$$

Скорость детонации в зависимости от $\rho_{0ВВ}$ на нижнем участке описывается выражением

$$D_{exp}^{L1}(\rho_{0ВВ}) = 2.080 + 2.667\rho_{0ВВ} \\ (R = 0.988. SD = 0.057),$$

а при $\rho_{0ВВ} \geq 1.22 \text{ г/см}^3$ —

$$D_{exp}^{L2}(\rho_{0ВВ}) = 0.112 + 4.292\rho_{0ВВ} \\ (R = 0.999, SD = 0.044).$$

Точность такого представления не хуже, чем квадратичной функцией.

Тот факт, что данные, соответствующие зарядам в оболочке и без оболочки ($\rho_0 = 1.32$ и 1.33 г/см^3 соответственно), ложатся на одну прямую, свидетельствует в пользу утверждения об отсутствии влияния оболочки на скорость детонации.

Не исключено, что изменение наклона линейной зависимости вызвано качественным различием состава алюминийсодержащих ПД на соответствующих участках кривой. Так, если полученные результаты рассматривать в рамках предположений, использованных в [1], то изменение наклона зависимости можно связать со сменой фазового состояния Al_2O_3 . Уравнение, полученное для низких плотностей, соответствует жидкой фазе Al_2O_3 . Зависимость, найденная для более высоких плотностей, отвечает твердому состоянию Al_2O_3 . При условии, что эти предположения верны, область смены фазового состояния Al_2O_3 должна лежать вблизи значения плотности заряда $\approx 1.40 \text{ г/см}^3$.

Выяснение истинного механизма, определяющего вид зависимости скорости детонации

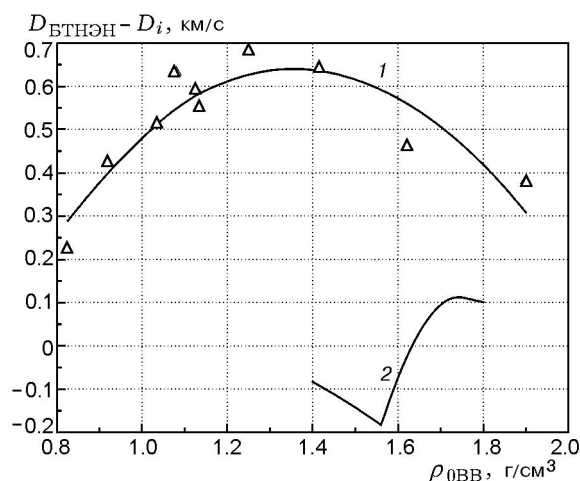


Рис. 4. Зависимости разности скоростей детонации БТНЭН и БТНЭН/Al от плотности БТНЭН в заряде:

1 — $D_{БТНЭН} - D_{exp}(\rho_{0ВВ})$, 2 — $D_{БТНЭН} - D_{calc}$, Δ — $D_{БТНЭН} - D$

от плотности, возможно только после разработки модели, адекватно описывающей процесс детонации алюминизированных композиций.

Скорости детонации, рассчитанные по термодинамическому коду на основе предположения о 50%-й степени превращения Al [1], более чем на 700 м/с превышают экспериментальные значения в диапазоне плотностей БТНЭН в заряде $\rho_{0ВВ} = 1.40 \div 1.57 \text{ г/см}^3$. С ростом плотности это различие уменьшается (например, при $\rho_{0ВВ} = 1.80 \text{ г/см}^3$ оно составляет 320 м/с).

Рис. 4 иллюстрирует зависимость разности между скоростями детонации для чистого БТНЭН и для смеси БТНЭН/Al, экспериментальными ($D_{БТНЭН} - D_{exp}(\rho_{0ВВ})$) и рассчитанными в [1] ($D_{БТНЭН} - D_{calc}$). Максимальное различие между экспериментально измеренными скоростями и скоростью БТНЭН лежит в области плотностей $1.2 \div 1.4 \text{ г/см}^3$. По-видимому, термодинамическая модель должна объяснять не только падение скорости детонации при добавлении Al к БТНЭН, но и наличие максимума разности скоростей.

Рассчитанные скорости детонации своеобразно располагаются относительно полученной зависимости для зарядов БТНЭН (рис. 3, 6; 4). При изменении плотности от 1.4 до 1.64 г/см^3 они лежат выше, а при большей плотности — ниже зависимости для взрывчатой основы. Максимальные отклонения составляют +110 и

–180 м/с. Этот факт, а также несовпадение рассчитанных и экспериментальных значений скоростей указывают на необходимость дальнейшего совершенствования термодинамических методов расчета детонационных параметров алюминийсодержащих составов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования получены экспериментальные зависимости скорости детонации от начальной плотности для БТНЭН и смеси БТНЭН/Al. Экспериментальные данные не исключают предполагаемой в [1] зависимости фазового состояния Al_2O_3 в ПД от плотности заряда. Однако переходная область, соответствующая смене фазового состояния, по крайней мере в таком виде, как предсказывает расчет, экспериментально не обнаружена. Найдена область плотностей зарядов, в которой разность между скоростью детонации чистого БТНЭН и БТНЭН/Al достигает максимума, а зависимость скорости детонации от плотности для БТНЭН/Al может иметь излом.

Полученные данные могут быть использованы при разработке термодинамических методов моделирования детонации алюминизированных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Victorov S. B.** The effect of Al_2O_3 phase transitions on detonation properties of aluminized explosives // 12th Intern. Detonation Symp., August 11–16, 2002, San Diego, California. P. 369–376. Electronic version: <http://www.sainc.com/onr/detsymp2002/technicalProgram.htm>.
2. **Victorov S. B., Gubin S. A., Maklashova I. V., Revyakin I. I.** Thermodynamic TDS code: application to detonation properties of condensed explosives // Proc. 32nd Annual Conf. of ICT. Karlsruhe, Germany, 2001. P. 69(1–15).
3. **Gogulya M. F., Dolgoborodov A. Yu., Makhov M. N., et al.** Detonation performance of aluminized compositions based on BTNEN // 12th Intern. Detonation Symp., August 11–16, 2002, San Diego, California. P. 249–255. Electronic version: <http://www.sainc.com/onr/detsymp2002/technicalProgram.htm>.
4. **Гогоуля М. Ф., Махов М. Н., Долгобородов А. Ю. и др.** Механическая чувствительность и параметры детонации алюминизированных взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 4. С. 82–95.
5. **Махов М. Н., Гогоуля М. Ф., Долгобородов А. Ю. и др.** Метательная способность и теплота взрывчатого разложения алюминизированных взрывчатых веществ // Там же. С. 96–105.
6. **Kamlet M. J., Hurwitz H.** Chemistry of detonations IV. Evaluation of a simple predictional method for detonation velocities of C—H—N—O explosives // J. Chem. Phys. 1968. V. 48, N 8. P. 3685–3692.
7. **Энергетические конденсированные системы** / Под ред. Б. П. Жукова. М.: Янус-К, 2000.
8. **Cook M. A., Filler A. S., Keyes R. T., et al.** Aluminized explosives // J. Phys. Chem. 1957. V. 61, N 2. P. 189–196.

Поступила в редакцию 27/VII 2005 г.