

УДК 662.2-397.11

# СКОРОСТЬ ДЕТОНАЦИИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ С АЛЮМИНИЕМ

А. А. Шевченко<sup>1,2,3</sup>, А. Ю. Долгобородов<sup>1,2,3</sup>, В. Г. Кириленко<sup>1</sup>,  
М. А. Бражников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, aldol@chph.ras.ru

<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, 127412 Москва

<sup>3</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409 Москва

Изучены детонационные свойства механоактивированных смесей перхлората аммония с алюминием. Исследован процесс перехода горения низкоплотных зарядов в детонацию. Получены зависимости скорости детонации прессованных зарядов с различными типами алюминия от времени активации, плотности и диаметра зарядов. Для составов с наноразмерным алюминием обнаружена немонотонная зависимость скорости детонации от обратного диаметра заряда с практически неизменной скоростью в некотором диапазоне диаметров зарядов. Показано, что совместное использование механоактивации и наноразмерных компонентов смесевое взрывчатого вещества позволяет значительно увеличить детонационную способность, снизить критический диаметр и сместить максимум на кривой зависимости скорости детонации от плотности в область наиболее высоких плотностей зарядов.

Ключевые слова: перхлорат аммония, алюминий, наноалюминий, механоактивация, псевдоидеальная детонация.

DOI 10.15372/FGV20170410

## ВВЕДЕНИЕ

Перхлорат аммония (ПХА,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) является взрывчатым веществом (ВВ) и сильным окислителем и входит в состав многих твердых ракетных топлив и взрывчатых составов. По классификации [1] ПХА относится к II группе бризантных (вторичных) ВВ, для которых скорость детонации  $D$  увеличивается с ростом плотности  $\rho$  до некоторого критического значения  $\rho_{cr}$ , после чего происходит ее снижение и затухание детонации.

Детонационная способность ПХА изучалась в ряде работ [2–4]. Так, в [2, 3] измерялась скорость детонации зарядов ПХА диаметром  $d = 19 \div 76.2$  мм при относительной плотности  $\Delta = \rho_0/\rho_{max} = 0.3 \div 0.8$  ( $\rho_0$  — плотность заряда,  $\rho_{max}$  — теоретическая максимальная плотность). Заряды изготавливались из полидисперсных порошков со среднемассовым размером частиц  $\delta = 200, 25$  и  $10$  мкм. Резуль-

таты показали существенное влияние дисперсности частиц ПХА на детонационную способность. С уменьшением размера частиц происходит уменьшение критического диаметра детонации  $d_{cr}$ , увеличение критической плотности  $\rho_{cr}$ , а также рост скорости при близких диаметре и плотности зарядов (так, при  $d = 50.8$  мм,  $\delta = 25$  мкм скорость детонации  $D = 2.89$  км/с, а при  $\delta = 10$  мкм —  $D = 3.85$  км/с). При  $d \approx d_{cr}$  детонация ПХА затухает на длине заряда  $L \approx (3 \div 4)d$ .

Детонация смесей ПХА с Al исследовалась в [4], средние размеры частиц ПХА и Al составляли  $\leq 10$  и  $7$  мкм соответственно. Авторы [4] не ставили целью достичь однородности перемешивания и измельчения компонентов в процессе смешения. По опубликованным деталям перемешивания смеси в шейкере (соотношение масс шаров и смеси и др.) можно предположить, что было простое механическое смешение компонентов без измельчения частиц алюминия. Что касается ПХА, то, скорее всего, из-за сравнительно низкой прочности частиц ПХА их средний размер уменьшался в процессе перемешивания керамическими шарами. Скорость детонации смесей ПХА/Al измерялась в зарядах диаметром  $d = 25.4 \div 76.2$  мм,

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № I.13П «Теплофизика высоких плотностей энергии» и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-01030).

© Шевченко А. А., Долгобородов А. Ю., Кириленко В. Г., Бражников М. А. 2017.

при этом содержание Al варьировалось от 5 до 20 %, а относительная плотность  $\Delta$  — от 0.4 до 0.75. Результаты [4] показали, что составы с Al, так же как и чистый ПХА, проявляют свойства ВВ II группы. Добавление Al приводит к уменьшению  $d_{cr}$  и увеличению  $D$  по сравнению с чистым ПХА. Максимальное увеличение скорости детонации в механической смеси микронных компонентов наблюдалось при массовом соотношении ПХА/Al 90/10.

Детонация смесей ПХА/Al отличается от детонации алюминизированных составов на основе мощных ВВ I типа с малым значением  $d_{cr}$  (тринитротолуол (ТНТ), гексоген, октоген и др.), для которых введение Al, как правило, приводит к снижению скорости детонации [5]. Исключение составляет состав тритонал (ТНТ/Al) на основе литого ТНТ и наноразмерного порошка алюминия ALEX ( $\delta = 100 \div 200$  нм) [6, 7]. Добавление ALEX позволяет снизить критический диаметр тритонала (для состава с Al ( $\delta = 2$  мкм)  $d_{cr} = 20$  мм, а с ALEX —  $d_{cr} = 10$  мм). Кроме того, в зарядах тритонала с ALEX при диаметрах заряда, близких к  $d_{cr}$ , наблюдается более высокая скорость детонации по сравнению с литым ТНТ. Авторы [7] предположили, что ALEX в продуктах детонации сгорает быстрее, чем микронный Al, внося дополнительную энергию и увеличивая скорость  $D$ . Однако при анализе этих данных необходимо также учитывать влияние, которое может оказывать размер кристаллитов ТНТ в литых зарядах [8]. При одинаковой плотности, наряду с химическим взаимодействием Al с продуктами детонации, на повышение детонационной способности заметное влияние может оказывать структура смесевых зарядов. При использовании наноразмерных частиц необходимо учитывать однородность их распределения между микронными частицами ВВ, поскольку, если не использовать специальных способов подготовки зарядов, большая часть наночастиц образует микронные агрегаты между крупными частицами ВВ и преимущество наночастиц не реализуется в полной мере [9].

В данной работе для повышения однородности и реакционной способности смеси ПХА/Al использован способ предварительной механохимической активации смесей в шаровых мельницах [10], который показал свою перспективность для приготовления различных термитных и взрывчатых составов. Про-

веденные ранее эксперименты с механоактивированными составами ПХА/Al свидетельствуют о существенном увеличении их детонационной способности [11–13]. В настоящей работе эти исследования продолжены с целью изучения путей повышения параметров детонации как за счет использования наноразмерных компонентов, так и за счет механоактивации.

## 1. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве исходных компонентов использовались химически чистые порошки: ПХА со среднемассовым размером  $\delta = 20 \div 50$  мкм; алюминиевая пиротехническая пудра ПП-2 (чешуйчатые частицы с линейными размерами  $50 \div 200$  мкм, толщиной  $2 \div 5$  мкм); субмикронный Al(8) с удельной поверхностью частиц  $8 \text{ м}^2/\text{г}$  (сферообразные частицы, средний размер  $\langle \delta \rangle \approx 260$  нм, получен в ГНИИХТЭОС методом плазменной переконденсации вещества); наноразмерный электровзрывной порошок ALEX с  $\langle \delta \rangle \approx 150 \div 200$  нм (ООО «Передовые порошковые технологии», Томск) и наиболее однородный наноразмерный Al с  $\langle \delta \rangle \approx 100$  нм (получен в ИНЭПХФ РАН левитационно-струйным методом).

Смешение компонентов проводилось в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2SL» (ООО «Завод химического машиностроения», Новосибирск) в стальных барабанах объемом 250 мл со стальными шарами с водяным охлаждением. Управление электродвигателем мельницы осуществлялось программным способом через инвертор путем изменения частоты электрического тока. Масса загрузки смеси составляла 15 г, масса шаров — 300 г. Для снижения фрикционного разогрева в барабаны со смесью вводилась жидкая добавка (гексан  $80 \div 100$  мл), а обработка проходила циклами с остановками для охлаждения. Полное время активации  $t_{act} = 1 \div 60$  мин. Ранее были найдены режимы обработки, позволяющие получать энергетические составы без химической реакции в активаторе [11]. Длительность единичного цикла обработки составляла 2 мин, при этом частота электротока варьировалась в пределах  $f = 25 \div 50$  Гц. При  $f < 30$  Гц происходит медленное вращение барабанов с перемешиванием смеси без существенного ударно-сдвигового воздействия, измельчения и механоактивации компонентов. В единичном цикле время активации при  $f = 40 \div 50$  Гц составляло  $t_{act} = 1$  мин.

Полученная смесь высушивалась на воздухе и выдерживалась в вакууме в течение суток.

Массовое соотношение компонентов в смеси ПХА/Al в большинстве опытов составляло 80/20 (ранее при таком соотношении были получены максимальные скорости детонации активированных составов [11–13]). В целях безопасности в исходную смесь добавили 3 % фторопласта Ф-42, поскольку механоактивированные смеси ПХА/Al без флегматизатора обладают механической чувствительностью на уровне инициирующих ВВ [11].

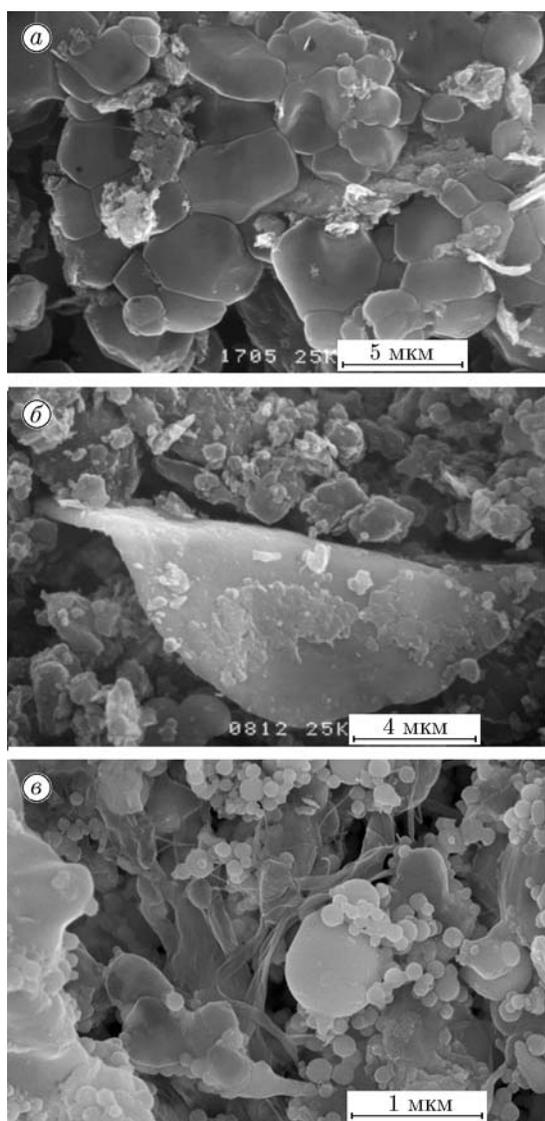


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения механоактивированных смесей ПП-2/ПХА 20/80 (а), Al(8)/ПХА 20/80 (б), ALEX/ПХА 20/80 + 3 % Ф-42 (в) ( $t_{act} = 10$  мин)

Структура и фазовый состав активированных смесей исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Анализ показал отсутствие химической реакции между компонентами, активированными в течение времени  $t_{act} \leq 30$  мин. При обработке происходит измельчение и перемешивание с увеличением удельной поверхности компонентов. Характерные электронно-микроскопические изображения образцов механоактивированных смесей показаны на рис. 1 (изображения получены Г. Е. Вальяно, ОИВТ РАН).

Активированные смеси ПП-2/ПХА и Al(8)/ПХА представляют собой скопление композитных частиц, состоящих из исходных компонентов Al и ПХА с характерными размерами частиц  $10 \div 50$  мкм. При большем увеличении видно, что присутствуют как конгломераты размером  $1 \div 10$  мкм, так и частицы ПХА размером  $\delta \leq 5 \div 6$  мкм. При этом на поверхности конгломератов различимы субмикронные частицы ПХА,  $\delta = 0.1 \div 0.5$  мкм. На фотографиях обнаруживаются как полностью деформированные частицы Al (раскатанные чешуйки размерами порядка 10 мкм), так и слабо деформированные.

В смесях ALEX/ПХА наибольшая часть ПХА измельчается до  $\delta = 3 \div 6$  мкм, доля субмикронных частиц незначительна. Частицы порошка ALEX после активации практически не изменяются по форме и размерам, основную массу составляют сферические частицы размером  $\delta = 150 \div 200$  нм, которые находятся на поверхности более крупных частиц ПХА. Фторопласт Ф-42 образует «нити», обволакивающие как частицы Al, так и ПХА.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1. Низкоплотные заряды

Наибольший объем экспериментальных данных по зарядам низкоплотных составов получен в стальных трубках с внутренним диаметром 10 мм (толщина стенки 1 мм), длиной 200 мм. Схема сборки представлена на рис. 2. Исходная смесь порционно засыпалась в трубки и уплотнялась до одинаковой плотности. Заряды инициировались импульсным нагревом нихромовой проволоки (длительность импульса  $30 \div 50$  мс), расположенной с закрытого торца. Средняя скорость измерялась с помощью ре-

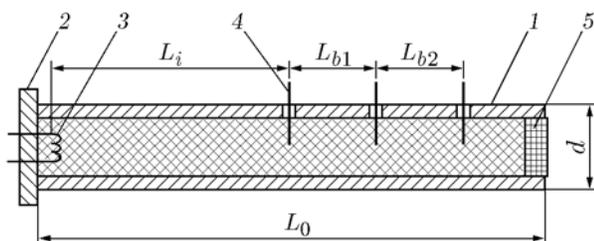


Рис. 2. Схема постановки эксперимента по измерению скорости горения/детонации:

1 — стальная трубка, 2 — закрытый торец (гайка), 3 — нихромовая спираль, 4 — световоды, 5 — пластилиновая заглушка

гистрации свечения продуктов реакции фотодами, на которые излучение поступало по световодам. Расстояние от точки поджига до первой базы измерения варьировалось от 5 до 60 мм. Световоды вводились через отверстия в стенках трубки до оси заряда, что исключало влияние на регистрацию возможных проскоков пламени вдоль стенок трубки. По результатам опытов оценивалась длина участка перехода горения в детонацию (ПГД) и определялась скорость установившейся детонации.

Результаты измерения скорости процесса на расстоянии 70 мм от точки поджига для механоактивированных составов насыпной плотности ( $\Delta = 0.21 \div 0.27$ ) на основе порошков алюминия Al(8) и ПП-2 приведены на рис. 3. Видно, что тип микронного алюминия не оказывает влияния на скорость распространения

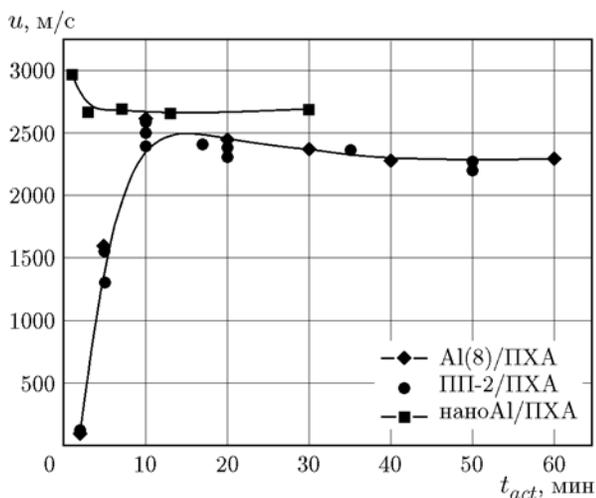


Рис. 3. Зависимость скорости фронта зоны реакции в малоплотных зарядах Al/ПХА и наноAl/ПХА (20/80) от времени активации

процесса. С увеличением времени активации с 2 до 10 мин скорость фронта реакции возросла с 120 м/с (конвективное горение) до 2500 м/с (детонация). Дальнейшее увеличение  $t_{act}$  до 60 мин незначительно снижало скорость процесса. Оптимальное время активации по данным измерения длины участка перехода горения в детонацию для смесей с микронными порошками Al(8) и ПП-2 составляет  $t_{act} = 10$  мин [10].

В отличие от составов на основе микронного алюминия, при использовании наноAl получен другой характер зависимости. Скорость детонации достигает максимума  $D = 2960$  м/с уже при минимальном времени активации  $t_{act} = 1$  мин, и дальнейшее увеличение  $t_{act}$  приводит к небольшому снижению скорости до 2600 м/с, которая не изменяется в пределах ошибки измерения до продолжительности активации  $t_{act} = 30$  мин. Отметим, что насыпная плотность для состава с наноAl ( $\Delta = 0.32 \div 0.34$ ) выше плотности смеси с микронным алюминием ПП-2. Объяснение снижения скорости по мере увеличения времени активации будет рассмотрено далее.

Более детальное исследование ПГД проведено для смесей с микронным порошком ПП-2 при относительной плотности  $\Delta = 0.21$ . Полученные результаты измерения скорости в зависимости от положения середины базы измерения по длине заряда приведены на рис. 4. Можно выделить следующие характерные зоны развития процесса в зависимости от расстояния  $l$  до точки поджига:

1-я зона:  $0 < l \leq 35$  мм, процесс протекает, слабо ускоряясь, со средними скоростями до 10 м/с;

2-я зона:  $35 \leq l \leq 65$  мм, скорость увеличивается от  $10 \div 20$  до  $400 \div 500$  м/с;

3-я зона:  $65 \leq l \leq 75$  мм, формируется детонационный фронт;

4-я зона:  $l \geq 75$  мм, детонация выходит на стационарный режим  $D \approx 2500$  м/с.

По результатам опытов можно предположить следующее развитие процесса. Сначала в зоне поджига возникает конвективное горение мелкой фракции ПХА. Зона горения, медленно ускоряясь, распространяется по трубке в виде струй со средними скоростями около 10 м/с. Струи заполняют пространство пор горячими продуктами, инициируя при этом горение более крупной фракции ПХА и расплавляя частицы Al. Далее формируются мощные

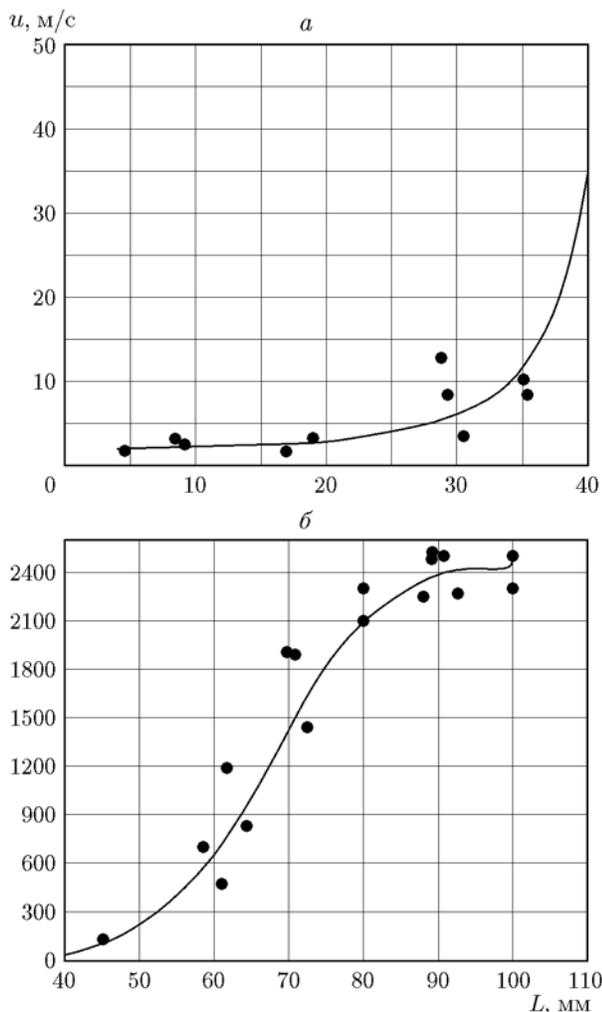


Рис. 4. Изменение скорости распространения зоны реакции по длине заряда ПП-2/ПХА 20/80 при  $t_{act} = 10$  мин и  $\Delta = 0.21$ :

*а* — конвективное горение, *б* — формирование детонационной волны

струи с более высокой температурой. На расстоянии  $30 \div 35$  мм от инициирующей спирали эти струи распространяются со скоростями порядка сотен метров в секунду и начинают вести реакцию в смеси. Этот переходной процесс можно назвать, пользуясь терминологией А. Я. Апина [14], взрывным горением. На расстоянии около 60 мм от поджигающей спирали область взрывного горения генерирует волны сжатия с последующим формированием фронта детонационной волны ( $60 \div 65$  мм в большинстве опытов).

Такое развитие процесса ПГД подтверждается характером разрушений стальных оболочек, сохранных после опытов. На фо-

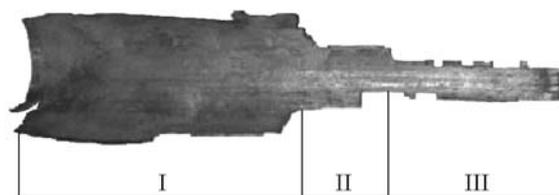


Рис. 5. Вид стальной оболочки после опыта по переходу горения в детонацию

тографии (рис. 5) видны три области: область I —  $0 < l \leq 60$  мм (часть трубки, в которой непосредственно находилась поджигающая проволока, оторвана), соответствует 1-й и 2-й зонам, в которых осуществляется режим конвективного горения; область II —  $60 \leq l \leq 78$  мм, соответствует 3-й зоне, в которой процесс протекает в режиме нестационарной детонации при  $D < 2000$  м/с, область III —  $l > 78$  мм, детонация распространяется со скоростью  $D = 2500 \pm 100$  м/с.

Таким образом, для состава ПП-2/ПХА при  $t_{act} = 10$  мин и  $\Delta = 0.21 \div 0.27$ , помещенного в стальную трубку ( $d = 10$  мм), длина ПГД  $60 \div 70$  мм; скорость стационарной детонации  $D \approx 2500$  м/с.

## 2.2. Высокоплотные заряды

Распространение детонации в прессованных составах исследовалось при диаметрах зарядов  $d = 10 \div 50$  мм. Таблетки с относительной плотностью  $\Delta = 0.65 \div 0.95$  изготавливались холодным односторонним прессованием. Постановка опытов показана на рис. 6. Заряд инициировался капсюлем-детонатором через промежуточный заряд из гексогена. При инициировании зарядов диаметром  $d = 30 \div 50$  мм использовался стандартный плосковолновый генератор из флегматизированного гексогена.

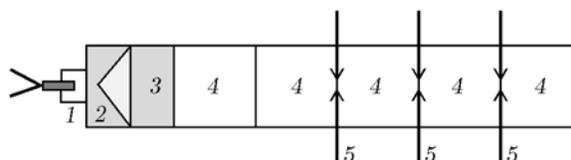


Рис. 6. Схема постановки эксперимента при использовании заряда диаметром  $d \geq 30$  мм:

1 — таблетка ВВ с капсюлем-детонатором, 2 — плосковолновый генератор, 3 — промежуточный заряд ВВ, 4 — исследуемый заряд Al/ПХА, 5 — электроконтактные датчики

Время распространения детонации регистрировалось с помощью электроконтактных датчиков из медной фольги толщиной 15 мкм. Датчики, как правило, располагались на расстоянии, равном диаметру заряда, скорость детонации определялась как средняя по базе. Полученные ее значения считались соответствующими серединам баз измерения, длина исследуемого заряда ( $L$ ) измерялась от торца промежуточного заряда. Разброс по скоростям детонации в одинаковых опытах не превышал  $\pm 50$  м/с.

Результаты по средним скоростям детонации зарядов ALEX/ПХА и наноAl/ПХА приведены в табл. 1. По полученным данным построены зависимости скорости детонации от относительной плотности заряда диаметром  $d = 25$  мм (рис. 7) и от обратного диаметра ( $1/d$ ) (рис. 8). На рис. 7, 8 также приведены данные для составов с алюминием ПП-2 [12]. В таблице значения  $L/d$  соответствуют середине базы измерения, для которой дана скорость детонации, в скобках приведено расстояние  $L/d_{st}$ , на котором детонация вышла на стационарный режим.

Для составов с алюминием разного типа (ПП-2, ALEX, наноAl) в зарядах диаметром  $d = 25$  мм получена зависимость скорости детонации от плотности, которая носит немонотонный характер (см. рис. 7). Обозначенные

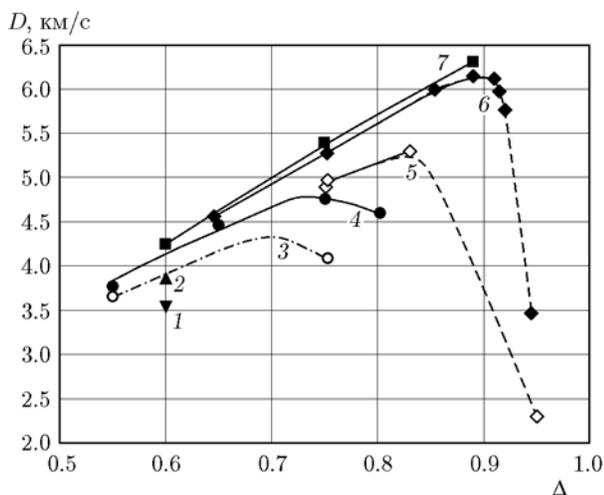


Рис. 7. Зависимость скорости детонации от относительной плотности заряда диаметром  $d = 25$  мм:

1 — ПХА исходный; 2 — ПХА,  $t_{act} = 10$  мин; 3 — ПП-2/ПХА,  $t_{act} = 1$  мин; 4 — ПП-2/ПХА,  $t_{act} = 10$  мин; 5 — ALEX/ПХА,  $t_{act} = 1$  мин; 6 — ALEX/ПХА,  $t_{act} = 10$  мин; 7 — наноAl/ПХА,  $t_{act} = 10$  мин

Таблица 1

Скорость детонации зарядов ALEX/ПХА и наноAl/ПХА

$L/d$ ( $L/d_{st}$ )	$\Delta$	$d$ , мм	$D$ , м/с
$t_{act} = 1$ мин, ALEX/ПХА			
6.1 (2.58)	0.75	25	4970
5.6 (1.33)	0.83	25	5300
2.58 (затухание)	0.90	25	2300
$t_{act} = 10$ мин, ALEX/ПХА			
5.6 (3.58)	0.645	25	4560
7.8 (4.9)	0.75	10	4810
6 (3.52)	0.75	15	5140
6 (4.5)	0.77	17	5230
5.68 (2.58)	0.75	25	5280
5.68 (2.6)	0.85	25	6000
2.4 (0.72)	0.75	40	5300
1.6 (0.5)	0.76	50	5740
3.43 (затухание)	0.90	20	2610
5.1 (1.54)	0.89	25	6150
2.56	0.91	25	6120
3.59	0.92	25	5980
4.61	0.92	25	5770
5.64 (затухание)	0.95	25	3470
2.9 (1.22)	0.90	40	6410
$t_{act} = 10$ мин, наноAl/ПХА			
3.5 (1.5)	0.6	25	4250
7.88 (1.12)	0.75	10	4950
3.5 (3.5)	0.75	15	5125
2.89 (1.43)	0.75	20	5330
4.1 (.55)	0.75	25	5400
2.5 (1.5)	0.75	40	5315
3.72 (2.18)	0.89	25	6315

тонный характер (см. рис. 7). Обозначенные сплошной линией части кривых 3–7 соответствуют стационарному распространению детонации. При  $\rho > \rho_{cr}$ , что соответствует максимуму на зависимости  $D(\rho)$ , в зарядах на основе ПХА реализуется слабо затухающая детонация, распространяющаяся на расстояние в несколько диаметров, прежде чем происходит ее срыв; на графиках затухающий режим пока-

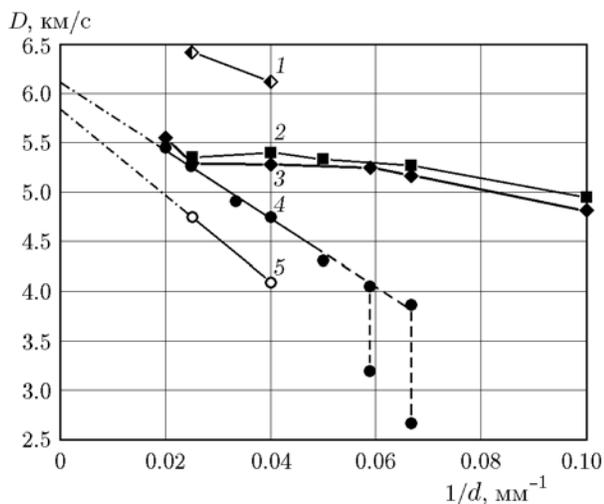


Рис. 8. Зависимость скорости детонации от обратного диаметра заряда:

- 1 — ALEX/ПХА,  $t_{act} = 10$  мин,  $\Delta = 0.9$ ;
- 2 — наноAl/ПХА,  $t_{act} = 10$  мин,  $\Delta = 0.75$ ;
- 3 — ALEX/ПХА,  $t_{act} = 10$  мин,  $\Delta = 0.75$ ;
- 4 — ПП-2/ПХА,  $t_{act} = 10$  мин,  $\Delta = 0.75$ ;
- 5 — ПП-2/ПХА,  $t_{act} = 1$  мин,  $\Delta = 0.75$

зан штриховой линией, при этом значения скоростей приведены на базе измерения  $\approx 2.5d$  для кривой 5 (ALEX/ПХА,  $t_{act} = 1$  мин) и  $\approx 5.5d$  для кривой 6 (ALEX/ПХА,  $t_{act} = 10$  мин). Механоактивация приводит к заметному увеличению расстояния срыва детонации.

Кривая 3 для слабоактивированного состава ПП-2/ПХА на рис. 7 построена по двум экспериментальным точкам, одна из которых лежит на линейной зависимости  $D(\Delta)$  для микронного алюминия из работы [1]. Положение максимума определено приблизительно, на основе зависимости  $D(\Delta)$  из [1] и кривой 2.

На рис. 7 приведены также экспериментальные данные для чистого ПХА ( $\Delta = 0.6$ ). Скорость детонации неактивированного ПХА  $D = 3550$  м/с. В активированном ПХА при  $t_{act} = 10$  мин скорость детонации возросла на  $\approx 300$  м/с.

Координаты максимумов кривых 3–7 (значения скорости детонации и относительной плотности) приведены в табл. 2.

Увеличение времени активации с  $t_{act} = 1$  мин до 10 мин и изменение дисперсности алюминия с микронного ПП-2 до наноразмерного Al позволило сместить координаты максимума в сторону больших скоростей детонации и плотностей зарядов.

Влияние диаметра прессованных зарядов

Таблица 2

Максимальная скорость детонации составов с различным типом частиц Al

Тип Al	$t_{act} = 1$ мин		$t_{act} = 10$ мин	
	$\Delta$	$D$ , м/с	$\Delta$	$D$ , м/с
ПП-2	$\approx 0.7$	4300	0.75	4800
ALEX	0.83	5300	0.91	6120
НаноAl	—	—	0.89	6320

на скорость детонации исследовалось при относительной плотности  $\Delta = 0.75 \div 0.95$  (см. табл. 1), результаты при  $\Delta = 0.75$  и 0.90 представлены на рис. 8.

Для составов с ПП-2/ПХА ( $t_{act} = 10$  мин) получен стационарный режим детонации при  $d > 20$  мм. Значения скорости детонации можно экстраполировать линейной зависимостью от обратного диаметра  $D(1/d)$  [км/с] (размерность  $d$  — мм):

$$D = 6.12 - 34.5/d \quad (1)$$

(см. рис. 8, линия 4). В зарядах диаметром  $d = 15 \div 17$  мм регистрируется слабо затухающая детонация. При этом значения скорости при  $l \approx (3 \div 4)d$  лежат на линейной зависимости (штриховая часть линии 4); на последующих базах  $l > 4d$  происходит резкий срыв детонации (скорость на последней базе также показана на рис. 8).

Были также проведены опыты по измерению скорости детонации (при  $d = 25 \div 40$  мм) состава ПП-2/ПХА (20/80) с временем активации  $t_{act} = 1$  мин. Результаты опытов могут быть экстраполированы в виде  $D(1/d)$  [км/с] (размерность  $d$  — мм):

$$D = 5.75 - 40/d. \quad (2)$$

При  $\Delta = 0.75$  и  $t_{act} = 10$  мин получено, что  $d_{cr} \approx 20$  мм,  $D_{cr} = 4.3$  км/с, а при  $t_{act} = 1$  мин —  $d_{cr} \approx 25$  мм,  $D_{cr} = 4.1$  км/с. С увеличением диаметра заряда зависимости 1 и 2 сближаются (см. рис. 8).

Для состава с наноалюминием ALEX/ПХА ( $t_{act} = 10$  мин) были проведены опыты при  $d = 10 \div 50$  мм. При этом установлено, что  $d_{cr} < 10$  мм. Исходя из предыдущих результатов, можно было ожидать, что зависимость  $D(1/d)$  будет линейной, и она действительно была таковой для  $d = 10 \div 17$  мм:  $D = 5.83 - 10.2/d$  (линия 3 на

рис. 8). Однако для зарядов диаметром  $d = 17 \div 40$  мм скорость детонации практически не меняется с увеличением  $d$ . При  $d \geq 40$  мм зависимость  $D(1/d)$  вновь становится линейно возрастающей и практически совпадает с линией 4 для состава ПП-2/ПХА. Стоит отметить, что ранее аналогичные зависимости с наличием плато были получены для ряда взрывчатых составов, в том числе для составов с ПХА (см., например [15]). Процесс с постоянной скоростью при изменении диаметра зарядов в некотором диапазоне был назван «псевдоидеальной» детонацией.

В зарядах диаметром  $d = 25$  мм с минимальным временем активации ALEX/ПХА ( $t_{act} = 1$  мин,  $\Delta = 0.75$ ) скорость детонации на  $\approx 300$  м/с ниже значения, полученного при  $t_{act} = 10$  мин, но выше на  $\approx 200$  м/с, чем у состава с микронным алюминием ПП-2/ПХА ( $t_{act} = 10$  мин,  $\Delta = 0.75$ ).

Зависимость  $D(1/d)$  для высокоплотного состава ALEX/ПХА ( $t_{act} = 10$  мин,  $\Delta = 0.915$ ) носит линейный характер при  $d = 25 \div 40$  мм (кривая 1 на рис. 8). При  $d = 20$  мм происходит резкий срыв детонации уже на второй базе измерения, следовательно, можно предположить, что  $d_{cr} \leq 25$  мм.

Таким образом, режим «псевдоидеальной» детонации был получен для состава, содержащего наноразмерный Al, и не обнаружен в аналогичных зарядах с микронным Al. Дальнейшие исследования показали, что «псевдоидеальный» режим наблюдается и при использовании других типов наноалюминия. Так, для составов с наноAl ( $\langle \delta \rangle \approx 100$  нм) зависимость  $D(1/d)$  при  $\Delta = 0.75$  и  $d = 10 \div 40$  мм практически совпадает с аналогичной зависимостью для состава ALEX/ПХА (кривая 2 на рис. 8).

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты по низкоплотным зарядам невозможно объяснить в рамках «классической» или «гидродинамической» теории детонации, «когда ВВ ведет себя так же, как детонирующий газ, т. е. сначала претерпевает сжатие и соответствующий разогрев, а затем химическое превращение» (цитата из основополагающей работы Ю. Б. Харитона по детонационной способности конденсированных ВВ [16]). Среди трех основных механизмов детонации, которые были выделены в работе [16]:

ударный (или гомогенно-гомогенный), баллистический (или гомогенно-гетерогенный), смешанной (или гетерогенно-гетерогенный), на наш взгляд, наиболее подходящим в случае смеси детонационноспособного ПХА и горючего алюминия является баллистический (гомогенно-гетерогенный) механизм превращения исходного вещества в продукты взрыва, когда сначала происходит взрывное разложение (сгорание) отдельных частиц ПХА, а затем взаимодействие продуктов с Al.

В обосновании баллистического механизма Ю. Б. Харитон основывался на результатах работ А. Я. Апина. В [17] А. Я. Апин высказал предположение, что взрывное горение есть основной путь химической реакции во фронте детонационной волны в реальных зарядах конденсированных ВВ, т. е. нельзя противопоставлять детонации взрывное горение. Следует подчеркнуть, что хотя при баллистическом механизме химическому превращению подвергается гомогенное вещество, но само превращение идет не во всем объеме, а захватывает в каждый момент времени лишь тонкий слой поверхности каждой горящей в зоне реакции частицы. В последующем на основе большого числа опытных наблюдений детонации в порошкообразных и прессованных ВВ в [14] был предложен «струйно-пробойный» механизм детонации: «Предполагается, что распространение детонации происходит благодаря непосредственному движению раскаленных продуктов реакции, которые в виде многочисленных струй пробивают впереди лежащие слои взрывчатого вещества и поджигают с поверхности это вещество, дальнейшее химическое превращение которого протекает в форме горения мелких капель или частиц в зоне высокой температуры и давления. Скорость детонации может быть приравнена скорости движения (пробоя) продуктов реакции во взрывчатом веществе». Появление микроструй, опережающих ударную волну, приводит к искажениям формы фронта и увеличению времени установления равновесных параметров. Детонационный фронт в низкоплотных составах может быть существенно негладким, а размеры зоны реакции зависят от размеров частиц, пористости и других неоднородностей. Неоднородности могут иметь значительный разброс по размерам, что приводит к существенным неопределенностям в размерах зоны реакции. Измеряемые параметры детонационной волны

могут отклоняться от средних значений по мере распространения в заряде ВВ, а плоскость Чепмена — Жуге в этом случае имеет условное значение.

Развитие реакции в низкоплотных составах может быть рассмотрено также в рамках механизма абляционного горения [18], когда в процессе горения пористого ВВ на поверхности частиц, обдуваемых интенсивным потоком газообразных продуктов, образуется неустойчивый пограничный слой, приводящий к срыву испаряющегося вещества. Абляция за счет интенсивного выделения газа обеспечивает высокоскоростное распространение реакции по заряду ВВ. Однако сделать определенное заключение о ведущей роли того или иного механизма на данной стадии исследований не представляется возможным.

В настоящей работе экспериментально был определен оптимальный режим механоактивации для реализации быстропротекающих процессов (высокоскоростного горения и детонации) в составах Al/ПХА с различными типами алюминия. Для низкоплотных зарядов ( $\Delta = 0.21 \div 0.34$ ) по зависимости скорости детонации от времени активации для составов с Al(8) и ПП-2 оптимальное время активации  $t_{act}$  оказалось равным 10 мин, однако для смесей с наноAl максимальная скорость детонации достигается уже при  $t_{act} = 1$  мин. Дальнейшее увеличение  $t_{act}$  приводит к снижению скорости детонации на  $\approx 200$  м/с. На данной стадии исследований этот эффект не имеет четко обоснованного объяснения. Однако если предположить, что для высокопористых взрывчатых составов ведущим механизмом распространения детонации является вышеупомянутый струйно-пробойный механизм, то полученное снижение  $D$  при увеличении  $t_{act}$  может быть объяснено уменьшением характерных размеров пор при большей степени дробления частиц ПХА вследствие увеличения  $t_{act}$ , поскольку согласно струйно-пробойному механизму для формирования горячих очагов и высокоскоростных микроструй продуктов необходимо наличие пор с оптимальными размерами. Это предположение косвенно подтверждается данными опытов по переходу горения во взрыв в механоактивированной смеси ПП-2/ПХА, результаты которых позволяют проследить роль струй вплоть до стадии формирования детонации.

При исследовании детонации высокоплотных зарядов Al/ПХА ( $\Delta = 0.55 \div 0.95$ ) выявля-

но комплексное влияние дозы механоактивации и дисперсности исходных порошков Al на скорость детонации. Как следует из данных рис. 7, экстраполяция всех зависимостей  $D(\Delta)$  для исследуемых составов на относительную плотность заряда  $\Delta = 0.55$  дает практически одно и то же значение скорости  $D \approx 3.75$  км/с. При относительно низкой плотности как размер частиц, так и время активации слабо влияют на скорость детонации при диаметре заряда  $d = 25$  мм. Однако при большой плотности обнаруживаются заметные различия. Такое поведение может свидетельствовать о том, что детонация при низкой плотности заряда определяется в основном взрывным разложением ПХА, а реакция с поверхности частиц Al не успевает внести свой вклад в распространение детонации, поскольку протекает медленнее (при данной пористости системы количество очагов в единице объема недостаточно для их быстрого роста и формирования поверхности горения частицы Al). В пользу такого предположения говорит тот факт, что значение  $D$  для чистого активированного ПХА лежит на кривой 1 (ПП-2/ПХА,  $t_{act} = 1$  мин). Таким образом, можно предположить, что для чистого ПХА, в отличие от смесей с Al, дальнейшее увеличение  $t_{act}$  не приводит к существенному изменению характеристик этого компонента с учетом прессования смеси при изготовлении высокоплотных зарядов, в ходе которого возможно частичное изменение дисперсности ПХА.

При дальнейшем увеличении плотности заряда начинается реагирование Al, зависящее от дисперсности и времени активации. Механоактивация заметно увеличивает дефектность микронного алюминия (см. рис. 1, б) и эффективную площадь контакта горючего с окислителем. Это позволяет сместить максимум относительной плотности с 0.7 до 0.75, при этом скорость детонации возрастает на  $\approx 500$  м/с (см. кривые 1 и 2 на рис. 7).

Использование наноалюминия вместо микронного приводит к увеличению скорости детонации  $D$  и смещению максимума на кривой  $D(\Delta)$ . Можно отметить совпадение линейных участков зависимостей скорости детонации от плотности в составах с ПП-2 ( $t_{act} = 10$  мин) и ALEX ( $t_{act} = 1$  мин) (см. рис. 7), т. е. в составах со средней плотностью ( $\Delta < 0.75$ ) механоактивация микронного порошка дает тот же эффект, что и использование наноалюминия в слабоактивированной смеси. Однако су-

ущественное различие зависимостей при  $\Delta > 0.75$  свидетельствует о том, что на скорость детонации оказывают влияние разнообразные факторы. Для более подробного исследования процесса необходимо провести измерение дополнительных параметров (профиля давления, температуры и т. п.), измерение одной лишь скорости не дает возможности однозначно раскрыть роль изменения структуры составов при механоактивации.

Увеличение времени активации ( $t_{act} = 10$  мин) для составов с ALEX позволило сместить максимум зависимости  $D(\Delta)$  в область больших значений плотности, что можно объяснить изменением реологии состава. Частицы ALEX более однородно перемешаны с частицами ПХА, за счет чего увеличивается площадь контакта реагентов и, как следствие, растет скорость энерговыделения в единице объема.

Замена порошка ALEX на nanoAl приводит к аналогичному виду зависимости  $D(\Delta)$  при незначительном, в пределах погрешности измерений, превышении последней. Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что, несмотря на разные способы получения порошка Al, сравнение SEM-изображений показывает сходную структуру механоактивированной смеси. Различие имеется лишь в небольшом изменении среднего размера частиц от  $150 \div 200$  нм для ALEX до 100 нм для nanoAl.

В целом полученные результаты могут быть объяснены, исходя в основном из качественных представлений о детонации гетерогенных зарядов, сформулированных А. Я. Апиным. Вместе с тем диаметр заряда (воздействие боковых волн разрежения на зону реакции) может оказывать существенное влияние на характер разложения мелкой и крупной фракций ПХА и горение частиц Al с поверхности. Различие скоростей детонации проявляется в основном при небольших диаметрах заряда ( $d < 4d_{cr}$ ). Дальнейшее увеличение  $d$  при экстраполяции полученных зависимостей на бесконечный диаметр показывает, что скорости сближаются. Это свидетельствует о том, что механоактивация повышает реакционную способность смесей, но при этом не вносит существенных изменений в общую энергетику взрывчатой системы.

Зависимость  $D(1/d)$  для составов nanoAl/ПХА и ALEX/ПХА (кривые 2, 3 на рис. 8) имеет нелинейный характер. Критический диаметр снизился с  $d_{cr} \approx 20$  мм для сме-

сей с микронным алюминием ПП-2 до  $d_{cr} < 10$  мм для составов с порошком наноалюминия ALEX или с nanoAl. Также увеличилась скорость детонации вблизи критического диаметра (почти на 1 км/с при  $d = 20$  мм).

Особый интерес представляет плато на зависимости  $D(1/d)$  для составов с наноразмерным Al в диапазоне диаметров заряда  $17 \div 40$  мм. Как упоминалось ранее, подобный режим детонации с постоянной скоростью  $D$  при изменении диаметра в некотором диапазоне наблюдается для ряда смесевых составов (см., например, [15]) и иногда называется «псевдоидеальной» детонацией. Появление плато на зависимостях  $D(d)$  («псевдоидеальная» скорость детонации) обычно связывают со стадийным протеканием реакции за фронтом детонационной волны смесового ВВ, обусловленным разной кинетикой разложения взрывчатых составляющих. Особенности детонации смеси Al/ПХА можно объяснить разной скоростью разложения мелкой и крупной фракций ПХА (у высокоплотных зарядов ПХА одной плотности, но различной дисперсности детонационная способность разная [2]), а также вовлечением в реакцию Al разной дисперсности. Обе эти возможности требуют более подробного исследования. Вместе с тем можно предположить, что детонационное разложение ПХА играет в этом процессе ведущую роль, о чем свидетельствует ряд косвенных признаков: смеси Al/ПХА обладают детонационными свойствами II группы ВВ, вблизи критического диаметра наблюдается слабо затухающий квазистационарный режим детонации, заканчивающийся срывом после  $3 \div 4$  диаметров от плоскости инициирования, подобно тому, как это наблюдается у чистого ПХА.

Для дальнейших исследований интересен второй участок роста скорости детонации при диаметре зарядов более 40 мм, когда скорости детонации составов с наноразмерным и микронным Al совпадают. Подобное явление не наблюдается при относительно больших плотностях зарядов. Часть экспериментов уже проведена при  $\Delta = 0.91$  (кривая 1 на рис. 8). При этом впервые была получена наиболее высокая скорость детонации для составов Al/ПХА —  $D = 6.41$  км/с ( $\Delta = 0.91$  и  $d = 40$  мм).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Price D. Contrasting patterns in the behavior of high explosives // Proc. 11th Symp. (Intern.) on

- Combustion. — 1967. — P. 693–702.
2. Price D., Clairmont A. R., Jaffe I. The detonation behavior of ammonium perchlorate as a function of charge density and diameter // NOLTR 67-71. — 1967.
  3. Price D., Clairmont A. R., Jaffe I. Particle size effect on explosive behavior of ammonium perchlorate // NOLTR 67-112. — 1967.
  4. Price D., Clairmont A. R., Erkman J. O. Explosive behavior of aluminized ammonium perchlorate // NOLTR 72-15. — 1972.
  5. Гоголя М. Ф., Махов М. Н., Долгобородов А. Ю., Бражников М. А., Архипов В. И., Щетинин В. Г. Механическая чувствительность и параметры детонации алюминизированных взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 4. — С. 82–95.
  6. Brousseau P., Dorsett H. E., Cliff M. D., Anderson C. J. Detonation properties of explosives containing nanometric aluminium powder // 12th Symp. (Intern.) on Detonation, San Diego, California, USA, 11–16 August 2002.
  7. Jing Ping Lu, Dorsett H. E., Franson M. D., Cliff M. D. Near-field performance evaluations of ALEX effect in metalized explosives // DSTO-TR-1542. — 2003.
  8. Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С., Шведов К. К. Детонационные волны в конденсированных средах. — М.: Наука, 1970. — С. 103–105.
  9. Гоголя М. Ф., Махов М. Н., Бражников М. А., Долгобородов А. Ю., Архипов В. И., Жигач А. Н., Лейпунский И. О., Кусков М. Л. Взрывчатые характеристики алюминизированных нанокompозитов на основе октогена // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 2. — С. 85–100.
  10. Долгобородов А. Ю. Механоактивированные энергетические композиты окислитель — горючее // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 1. — С. 102–116.
  11. Долгобородов А. Ю., Сафронов Н. Е., Теселкин В. А., Стрелецкий А. Н., Бражников М. А., Кириленко В. Г., Шевченко А. А. Механоактивация и взрывчатые свойства смесей алюминия с перхлоратом аммония // Горение и взрыв. — 2014. — Т. 7. — С. 384–388.
  12. Долгобородов А. Ю., Шевченко А. А., Кириленко В. Г., Бражников М. А. Детонация прессованных зарядов механоактивированной смеси перхлората аммония с алюминием // Горение и взрыв. — 2015. — Т. 8, № 2. — С. 55–62.
  13. Шевченко А. А., Долгобородов А. Ю., Кириленко В. Г., Бражников М. А. Детонация смесей наноразмерного алюминия с перхлоратом аммония // Горение и взрыв. — 2016. — Т. 9, № 1. — С. 83–90.
  14. Апин А. Я. О детонации и взрывном горении взрывчатых веществ // Докл. АН СССР. — 1945. — Т. 50. — С. 285–288.
  15. Апин А. Я., Воскобойников И. М., Соснова Г. С. Протекание реакции в детонационной волне смесевых взрывчатых веществ // ПМТФ. — 1963. — № 5. — С. 115–117.
  16. Харитон Ю. Б. О детонационной способности взрывчатых веществ // Вопросы теории взрывчатых веществ. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. — Кн. 1. — С. 7–29.
  17. Апин А. Я. О механизме взрывчатого разложения тетрила // Докл. АН СССР. — 1939. — Т. XXIV, № 9. — С. 922–924.
  18. Андреев В. В., Ершов А. П., Лукьянчиков Л. А. Двухфазная низкоскоростная детонация пористого ВВ // Физика горения и взрыва. — 1984. — Т. 20, № 3. — С. 89–93.

*Поступила в редакцию 26/VIII 2016 г.*