

**ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

Ф. А. Баум, Л. А. Шипицин
(Москва)

Теория теплового взрыва, первоначально разработанная для газообразных ВВ [1, 2], была успешно распространена на конденсированные ВВ [3—6]. Эта теория позволяет установить количественную связь между критической температурой (T) самовоспламенения ВВ, периодом индукции (τ) и диаметром заряда (d) в зависимости от кинетических и теплофизических характеристик ВВ и окружающей его среды.

Вопрос о влиянии повышенного гидростатического давления на основные параметры теплового взрыва конденсированных ВВ в теоретическом плане до сих пор не рассматривался, а экспериментально изучен недостаточно полно [7]. Между тем этот вопрос представляет большой научный интерес и приобрел важное практическое значение, особенно в связи с проведением прострелочно-взрывных работ в глубоких высокотемпературных скважинах.

Изменение теплофизических свойств зарядов ВВ под воздействием давления до 10^3 атм, которое являлось предельным в данной работе, незначительно ($\leq 1\%$), поэтому основной эффект давления может быть связан с изменением кинетических характеристик ВВ. Зависимость константы скорости реакции от давления выражается приближенно следующим соотношением:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V}{RT}, \quad (1)$$

где ΔV — объемный эффект активации, $\text{см}^3/\text{моль}$; R — универсальная газовая постоянная.

Отношение (1), как показали опыты [8—10], хорошо выполняется для реакций, протекающих в жидкой и твердой фазах. Из него следует, что в критических условиях теплового взрыва должны быть справедливы следующие выражения

$$\tau = A \exp \left(\frac{E + p \Delta V}{RT} \right); \quad (2)$$

$$\frac{E + p \Delta V}{RT} \simeq \frac{E}{RT_0}, \quad (3)$$

где τ — период индукции; E — энергия активации; T — критическая температура при давлении p ; T_0 — критическая температура при нормальном атмосферном давлении; $A = \text{const}$.

Настоящая работа выполнена с целью экспериментального изучения теплового взрыва некоторых ВВ при повышенных гидростатических

давлениях. Следует отметить, что в предшествующих работах [7] давление осуществлялось путем прессования ВВ в замкнутом объеме.

Схема установки, в которой заряд ВВ находился под воздействием гидростатического давления, показана на рис. 1. Прессованный заряд ВВ 1, закрепленный на затворе автоклава 2, помещался в сплав Вуда 3.

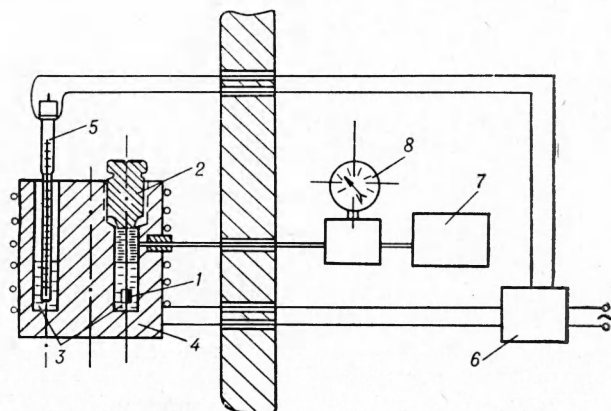


Рис. 1.

нагретый до заданной температуры в специальном автоклаве 4. Температура сплава Вуда поддерживалась постоянной с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ с помощью контактного термометра 5, помещенного в сплав Вуда и подключенного к электрической схеме нагрева автоклава 6. Давление в рабочем объеме автоклава (равном 20 см^3) создавалось кремнийорганической жидкостью с помощью насоса 7 и измерялось манометром 8. Критическая температура подбиралась методом «пристрелки» с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Ниже представлены основные результаты экспериментов.

Октоген ($T_{\text{пл}} = 271^\circ\text{C}$). Опыты проводились с зарядами в виде шашек плотностью $1,63\text{ г/см}^3$, диаметром $3,8 \div 9,2\text{ мм}$ в интервале температур $170 \div 230^\circ\text{C}$ и при давлениях до 800 атм (отношение высоты заряда к его диаметру $\frac{h}{d} = 1$).

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по критическому режиму теплового взрыва октогена при нормальном атмосферном давлении для негерметичных зарядов.

Таблица 1

Диаметр заряда d , мм	Критическая температура T , $^\circ\text{C}$	Период индукции τ , мин
3,8	221	160
6,0	213	250
7,0	209	430
8,0	207	550
9,2	205	900

Таблица 2

Диаметр заряда d , мм	T_1 , $^\circ\text{C}$	T_2 , $^\circ\text{C}$	$\Delta T = T_1 - T_2$
3,8	221	207	14
6,0	215	191	24
7,0	209	181	28
8,0	207	172	35

Зависимость $d(T_{\text{кр}})$ хорошо спрямляется в полулогарифмических координатах $\ln \frac{d}{T}$, $\frac{1}{T}$, что соответствует требованиям теории теплового взрыва. По наклону прямой было найдено значение энергии активации

$E = 52,0$ ккал/моль, что хорошо согласуется с известным значением энергии активации [11] этого ВВ, найденным в условиях его медленного термического распада.

Основные экспериментальные данные по влиянию повышенного гидростатического давления на критическую температуру представлены на рис. 2 для зарядов диаметром 3,8 мм (кривая 1) и 6,0 мм (кривая 2). Типичные кривые прироста давления вследствие разложения заряда ВВ в зависимости от времени приведены на рис. 3 для взрывного (1) и не-взрывного (2) режимов разложения.

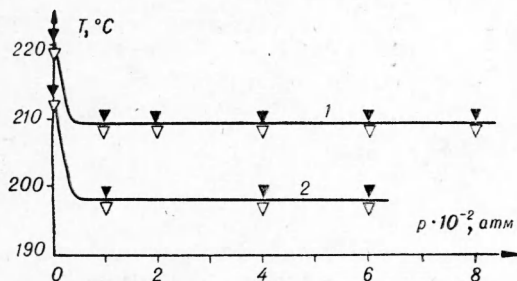


Рис. 2.

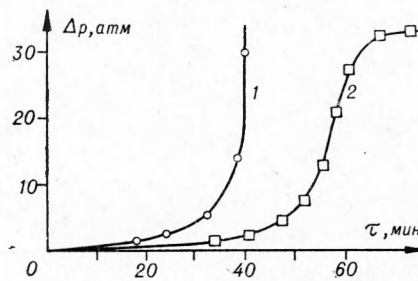


Рис. 3.

Как видно, процесс разложения октогена при малых давлениях (до 50 атм) резко отличается от процесса разложения при более высоких давлениях. Для выяснения причины этого явления в жидкость, заполняющую часть рабочего объема автоклава, помещались твердые тела определенного объема, что изменяло плотность заряжения m/V (m — масса заряда, V — объем, занятый жидкостью).

Оказалось, что при давлениях, больших 50 атм, изменение m/V не влияет в пределах ошибки опыта на величину периода индукции. При начальном же давлении, равном 1 атм, и полной герметизации автоклава величина m/V существенно влияет на величину периода индукции, как показано на рис. 4. С другой стороны, необходимо отметить, что предвзрывное увеличение давления в настоящих опытах составляет именно 20–50 атм (см. рис. 3). Отсюда можно заключить, что если внешнее

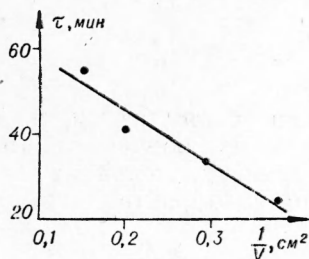


Рис. 4.

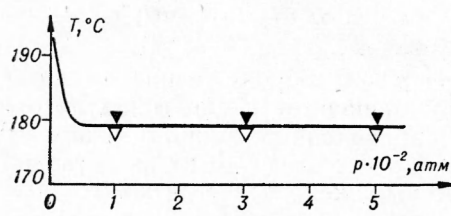


Рис. 5.

давление в процессе опыта не превышает давления газообразных продуктов распада, то происходит их частичное удаление из зоны контакта с зарядом, и фактически процесс идет при переменном m/V . Если же внешнее давление больше давления газообразных продуктов распада, то удаления их из зоны контакта с зарядом не происходит, и процесс протекает при постоянном и наибольшем m/V . Сам же факт уменьшения периода индукции с увеличением m/V объясняется катализирующим воздействием газообразных продуктов распада, отвод которых сильно

затруднен в условиях герметизации заряда. Кроме того, возможно, что при давлениях порядка $20 \div 40 \text{ кг/см}^2$ промежуточные окислительно-восстановительные реакции с участием окислов азота достигают своего полного развития, и тепловой эффект реакции возрастает до более высокого значения [12].

Из рассмотрения табл. 2, где приведены экспериментальные результаты по определению критической температуры теплового взрыва для

Диаметр заряда, d мм	T , °C	p , атм			
		200	300	400	800
3,8	210	45	—	56	59
6,0	210	43	56	60	—

негерметизированных (T_1) и герметизированных зарядов (T_2), следует, что при герметизации заряда его критическая температура снижается на $15 \div 35^\circ \text{C}$ в зависимости от диаметра заряда. Это объясняется соответствующим возрастанием значения m/V в опытах с герметическими зарядами при увеличении их диаметра.

Результаты опытов показали (табл. 3), что при $p > 50 \text{ кг/см}^2$ для октогена вблизи критической температуры наблюдается тенденция к возрастанию периода индукции с ростом давления: это свидетельствует о том, что ΔV у данного ВВ должен иметь положительное значение.

В диапазоне давлений $50 \div 800 \text{ кг/см}^2$ критическая температура практически остается постоянной (см. рис. 2). Во всяком случае можно утверждать, что действительное изменение $T_{кр}$ в данном случае не превышает 1°C , т. е. находится в пределах ошибки измерения, что, как будет показано ниже, соответствует значению $\Delta V \leq 10 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Гексоген ($T_{пл} = 203^\circ \text{C}$). Ввиду подобия химического строения октогену гексоген изучался в гораздо меньшей степени. Опыты проводились с зарядами диаметром $6,0 \div 7,5 \text{ мм}$ в интервале температур $170 \div 190^\circ \text{C}$ и давлений до 800 атм , $\frac{h}{d} = 1$, $\rho = 1,54 \text{ г/см}^3$.

В табл. 4 представлены данные опытов по влиянию давления на период индукции в режиме выше критического ($d = 6,0 \text{ мм}$, $T = 188^\circ \text{C}$).

p , атм	1	40	100	200	400	600	800
τ , мин	133	30	34	38	47	56	67

При $p > 40 \text{ атм}$ полученные данные хорошо спрямляются, согласно основной зависимости (1), в полулогарифмических координатах $\ln \tau$, p .

Из приведенных данных видно, что влияние давления на период индукции у гексогена носит качественно такой же характер, как у октогена, но выражено более резко. Возможно, этот результат отчасти связан с особенностями кинетики разложения ВВ вблизи температуры плавления. Результаты опытов (рис. 5) показали, что в диапазоне давлений $50 \div 500 \text{ атм}$, как и для октогена, критическая температура не зависит в пределах ошибки опыта от давления ($d = 7,5 \text{ мм}$).

Вещество В-6 ($T_{пл} = 343^\circ \text{C}$). Опыты проводились с зарядами диа-

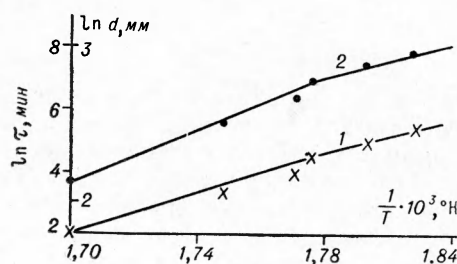


Рис. 6.

метром $5,8 \div 15,0$ мм в интервале температур $270 \div 320^\circ\text{C}$ и при давлениях до 600 атм, $\frac{h}{d} = 1$, $\rho = 1,51$ г/см³. Основные результаты экспериментов по критическому режиму теплового взрыва В-6 при атмосферном давлении представлены на рис. 6 в виде зависимостей: $\ln \frac{d}{T}$, $\frac{1}{T}$, $\ln \tau$, $\frac{1}{T}$.

Из рисунка видно, что процесс разложения В-6 характеризуется двумя стадиями, каждая из которых имеет отчетливо выраженный линейный характер.

Значение энергии активации (E), определенной из зависимости $\ln \frac{d}{T}$, $\frac{1}{T}$ (кривая 1), составляют 77 и 56 ккал/моль для высокотем-

Таблица 5

p , атм	d , мм				
	6,0	7,1	7,1	7,1	8,0
	T , °C				
	298	294	280	278	290
1,0	207	240	—	—	300
5,0	194	201	—	—	210
100	98	180	400	460*	160
200	85	106	—	—	119
300	62	90	270	360*	108
400	58	83	—	—	—
500	—	—	130	150*	—
600	32	—	—	—	—

* Время достижения максимума скорости разложения в нижекритическом режиме (мин).

пературного и низкотемпературного отрезков кривой соответственно. Значения E , определенные из зависимости $\ln \tau$, $\frac{1}{T}$ (кривая 2), оказались того же порядка (79 и 50 ккал/моль), что и в первом случае, что свидетельствует о закономерности полученных результатов.

Аналогичная картина ранее была наблюдаена при изучении термического распада тэна [12], а также пироксилина, нитроглицерина [13] и некоторых других ВВ. Основные результаты опытов по влиянию давления на период индукции представлены в табл. 5.

Из приведенных данных следует, что как в критических, так и вышекритических условиях, период индукции резко уменьшается с ростом давления, причем при $p < 50$ атм выполняется линейная зависимость между $\ln \tau$ и p , которой соответствует отрицательное значение $\Delta V \approx -100$ см³/моль. Это означает, что в отличие от октогена, гексогена и тэна [7] термостабильность В-6 с повышением давления заметно падает.

Результаты опытов (рис. 7) в то же время показали, что критическая температура в диапазоне давлений $50 \div 600$ атм в пределах ошибки опыта остается постоянной.

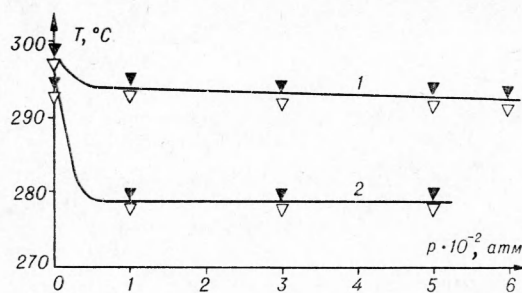


Рис. 7.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучен тепловой взрыв трех вторичных ВВ. В результате исследования установлены некоторые общие для них закономерности.

1. Герметизация заряда ВВ приводит к заметному уменьшению критических параметров теплового взрыва ($T_{кр}$; $\tau_{кр}$), причем с возрастанием m/V эффект герметизации усиливается. Это можно объяснить тем, что герметизация заряда препятствует отводу продуктов разложения ВВ, играющих роль автокатализаторов реакции [14].

Кроме того, при давлениях порядка $20 \div 50 \text{ кг/см}^2$ происходит, по-видимому, значительное ускорение и завершение промежуточных окислительно-восстановительных реакций (с участием NO), сопровождающихся добавочным выделением тепла [12].

2. Влияние давления на период индукции вблизи критической температуры проявляется в форме, общей для всех исследованных ВВ. Процесс термического разложения, начиная с некоторого минимального давления (порядка десятков атмосфер), в согласии с теорией, достаточно строго описывается уравнениями (1), (2). Таким образом, величину ΔV следует рассматривать как кинетическую характеристику, определяющую (в зависимости от ее знака и значения) характер и степень влияния давления на параметры теплового взрыва соответствующих ВВ.

3. Практическое постоянство критической температуры (при $p > 50 \text{ атм}$) для октогена и гексогена в исследованном диапазоне давлений, по-видимому, объясняется малой величиной ΔV .

Из полученных Боуденом и Иоффе [7] данных по температурам вспышки для тэна (близкого по своим взрывчатым свойствам к упомянутым ВВ) при давлениях до $2 \cdot 10^4 \text{ кг/см}^2$ с помощью условия (3) было найдено, что значение ΔV составляет всего лишь $8 \div 10 \text{ см}^3/\text{моль}$. В случае $\Delta V \leq 10 \text{ см}^3/\text{моль}$ находим, что изменение $T_{кр}$ в интервале давлений до 10^3 кг/см^2 не может быть более 1°C , т. е. находится в пределах ошибки измерения.

Обращает на себя внимание весьма большое отрицательное значение ΔV у В-6 при постоянстве (в исследованном диапазоне давлений) его критической температуры; причины этого явления не выяснены. Величина ΔV в данном случае, по-видимому, определяется не только объемным эффектом активации, но и дополнительным влиянием других физико-химических факторов.

4. Из полученных в работе данных следует, что простое распространение результатов исследования теплового взрыва при атмосферном давлении для решения задач, связанных с инициированием взрыва при ударе, в ряде случаев может привести к заметным погрешностям. Так, в условиях испытания чувствительности к удару вторичных ВВ в штемпельных приборчиках возникают давления порядка 10^4 кг/см^2 . При этих давлениях критическая температура ВВ даже при относительно малых значениях ΔV ($10 \div 15 \text{ см}^3/\text{моль}$) возрастает приблизительно на $40\text{—}60^\circ\text{C}$.

При вычислениях, связанных с определением критических условий инициирования детонации вторичных ВВ ударными волнами, необходимо знать кинетические характеристики ВВ и параметры теплового взрыва при давлениях порядка $3 \cdot 10^4 \div 10^5 \text{ атм}$.

При выполнении подобных расчетов в соответствующих работах [15] используются стандартные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя, что в ряде случаев нельзя признать правомерным.

Причина заключается в том, что при высоких давлениях все возрастающую роль в механизме активации молекул начинает играть энергия упругого отталкивания ϵ , приобретенная молекулами ВВ в результате сжатия кристалла.

С учетом этого фактора период индукции приближенно будет определяться соотношением:

$$\tau = A \exp \left(\frac{E + p \Delta V - \epsilon}{RT} \right). \quad (4)$$

При сжатии вещества ударной волной величина ϵ определяется уравнением Гюгоню: $\epsilon = \frac{p}{2} (V_0 - V)$, где V_0 , V — удельные объемы зарядов ВВ при атмосферном давлении и давлении p соответственно.

Значение $\Delta V_{\text{уд}} = V_0 - V$ в отличие от объемного эффекта активации ΔV является возрастающей функцией давления. Из уравнения (4) следует, что кривая $\ln \tau$, p при $\Delta V > 0$ будет иметь максимум при давлениях, определяемых из условия $p \Delta V - \epsilon = 0$.

Используя имеющиеся данные по сжимаемости ВВ, найдем, что для тэна в условиях ударного сжатия точке перегиба на кривой $\ln \tau$, p соответствует давление порядка $3,5 \cdot 10^4$ атм.

Для В-6, характеризующегося отрицательным значением ΔV , кривая $\ln \tau$, p не имеет максимума, и параметры теплового взрыва будут монотонно снижаться по мере повышения давления.

Таким образом, при давлениях порядка 10^5 атм эффективное значение энергии активации $E \approx E_0 + p \Delta V - \epsilon$ может оказаться существенно ниже, чем при стандартных условиях. Аналогичные соображения были также высказаны Теллером [16].

Для уточнения полученных в данной работе результатов, в особенности в отношении влияния давления на критическую температуру и энергию активации, необходимо провести эксперименты при давлениях порядка 10^4 атм и выше.

Поступила в редакцию
16/VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. М., Госхимиздат, 1934.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Изд-во АН СССР, 1947.
3. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1958, 120, 6.
4. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 124, 2.
5. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. ЖФХ, 1960, 34, 10.
6. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов, С. И. Худяев. ПМТФ, 1964, 3.
7. Ф. Боуден, А. Иоффе. Быстрые реакции в твердых веществах. ИЛ, 1962.
8. М. Г. Гникберг. ЖФХ, 1963, 37, 3.
9. А. А. Жаров, Н. С. Ениколопан. ЖФХ, 1964, 38, 11.
10. К. Свенссон. Физика высоких давлений. М., ИЛ, 1963.
11. К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1960.
12. К. К. Андреев, Б. И. Кайдымов. «Теория ВВ», Оборонгиз, 1963.
13. Ф. А. Баум, К. П. Станюкович, Б. И. Шехтер. Физика взрыва, Физматгиз, 1959.
14. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение ВВ. Госэнергоиздат, 1957.
15. C. L. Mader. The Phys. of Fluids, 1963, 6, 6.
16. E. Teller. I. Chem. Phys., 1962, 36, 4.