

Характер распространения детонации в пластичном ВВ на основе тэна в каналах сечениями  $1,2 \times 1,0$ ;  $1,5 \times 1,2$ ;  $1,5 \times 1,5$  мм<sup>2</sup> и поворотами угла  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  примерно одинаковый:

- на первоначальном прямолинейном участке канала до угла поворота фронт ДВ линейный;
- при достижении угла поворота происходит «проскок» детонации, величина которого  $h=0,6 - 0,8$  мм для каналов с углом поворота  $60^\circ$  и  $h=0,3 - 0,5$  мм для каналов с углами поворота  $90^\circ$ , «проскок» детонации в области поворота на  $120^\circ$  не наблюдается;
- после «проскока» детонации в области поворота угла происходит инициирование ВВ, при этом начинает распространяться расходящаяся детонационная волна, фронт ДВ, распространяющийся по прямолинейному участку за поворотом, начинает приобретать некоторый наклон;
- по внешней стороне канала за его поворотом ДВ распространяется с большей скоростью, чем по внутренней;
- в начале участка за поворотом канала фронт расходящейся ДВ, имеющий первоначально изгиб, начинает выравниваться и становится линейным. Детонационная волна вблизи поворота распространяется под углом  $\sim 45^\circ$  к нормали и по мере движения по каналу стремится к  $90^\circ$ .

Видимых (очевидных) областей с «темными зонами» в каналах с углами поворота  $90^\circ$  и  $120^\circ$  не обнаружено. В области поворота канала с углом  $60^\circ$  происходит образование «темной зоны» размерами не более  $0,5 \times (0,3 - 0,4)$  мм.

Данные о процессе распространения детонационной волны в каналах с поворотами малого сечения, снаряженных пластичным ВВ на основе тэна, получены впервые и представляют несомненный интерес как для специалистов по прямому численному моделированию, так и для разработчиков устройств взрывной логики и других прецизионных взрывных устройств.

### Список литературы

1. Модель ударно-волновой чувствительности ВВ с учетом предварительного ударного нагружения и разгрузки. Современное состояние. В.Г.Морозов, И.И.Карпенко, Л.В.Дмитриева и др. IX Харитоновские чтения. 2007 РФЯЦ-ВНИИЭФ Саров
2. Новиков С.А., Шутов В.И. «О распространении детонации в полосе, имеющей углы поворота». «Физика горения и взрыва» 1980 т.3 с.153-154
3. Практический способ контроля детонационного сечения повышенной точности Л.А.Андреевских, Л.В.Фомичева, И.П.Хабаров XII Симпозиум по горению и взрыву. 2000 Институт проблем физической физики РАН Черноголовка
4. Электронно-оптическая восьмиканальная камера НАНОГЕЙТ-22. Руководство по эксплуатации. Москва 2012

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ И СТРУКТУРЫ ГЕКСОГЕНА НА ЕГО РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

*П.С. Белухина, В.А. Бурнашов, С.А. Вахмистров, С.Э. Гребенникова, Н.А. Мирошниченко, Ю.В. Шейков*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

### Введение

Известно, что реакционная способность взрывчатых веществ (ВВ) связана с процессом формирования «горячих точек», на который оказывают влияние размерные эффекты. Различают два типа размерных эффектов: внутренний и внешний. Внутренний размерный эффект связан с электронными и структурными свойствами частиц, определяющими их химическую активность,

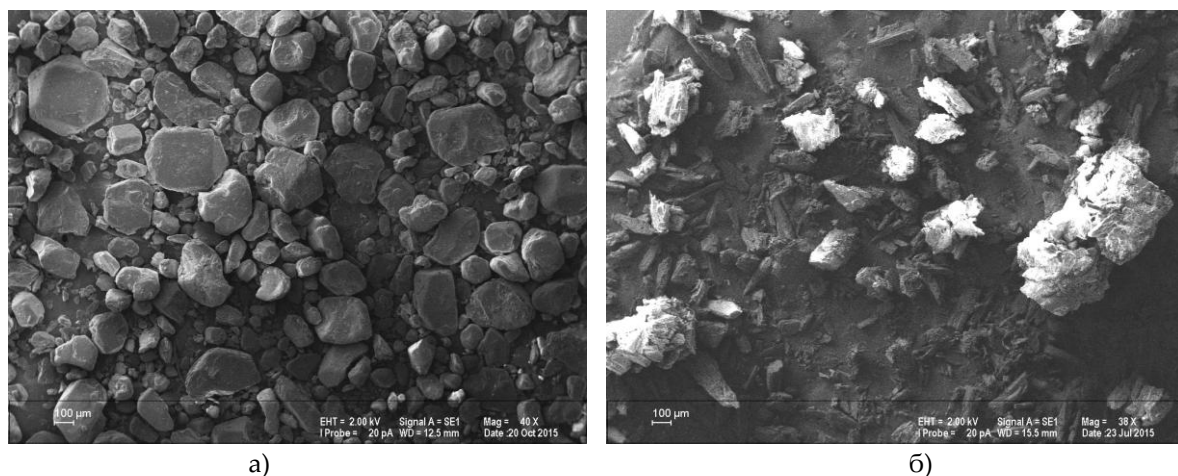
энергию связи и кристаллографическую структуру [1]. Внешний размерный эффект отражает зависимость реакции частицы на внешнее действие сил от ее размера. Нахождение способов регулирования этими эффектами позволяет добиваться определенных успехов в разработке новых типов ВВ с заданными свойствами. В последние годы вновь возрос интерес к ультрадисперсным взрывчатым веществам для получения ВВ с малой критической толщиной детонации, для разработки миниатюрных взрывных устройств различного назначения [2]. В [3], [4] показано, что методом термовакuumной возгонки возможно получать сублимированные ВВ с требуемой структурой и детонационной способностью, регулируя размеры и количество внутренних дефектов, являющихся потенциальными центрами развития взрывчатого превращения ВВ. Однако, влияние размерных эффектов на реакционную способность ультрадисперсных ВВ остаётся не достаточно изученным.

В настоящей работе приведены некоторые новые экспериментальные факты, показывающие, что термовакuumная возгонка ВВ приводит к изменению кинетических параметров его термического разложения относительно исходного образца. Одним из немногих методов, с помощью которых можно почувствовать эту разницу, является метод дифференциально-сканирующей микрокалориметрии.

### Объекты исследования, техника проведения эксперимента и обработки данных

Исследования проводили на гексогене серийного изготовления с плотностью кристаллов  $1,797 \text{ г/см}^3$  и гексогене, полученном методом термовакuumного осаждения (гексоген ТТ), с плотностью  $1,789 \text{ г/см}^3$ , определенной пикнометрическим методом. Удельная поверхность исследованных образцов ВВ составляла  $750 \text{ см}^2/\text{г}$  и  $1700 \text{ см}^2/\text{г}$  соответственно.

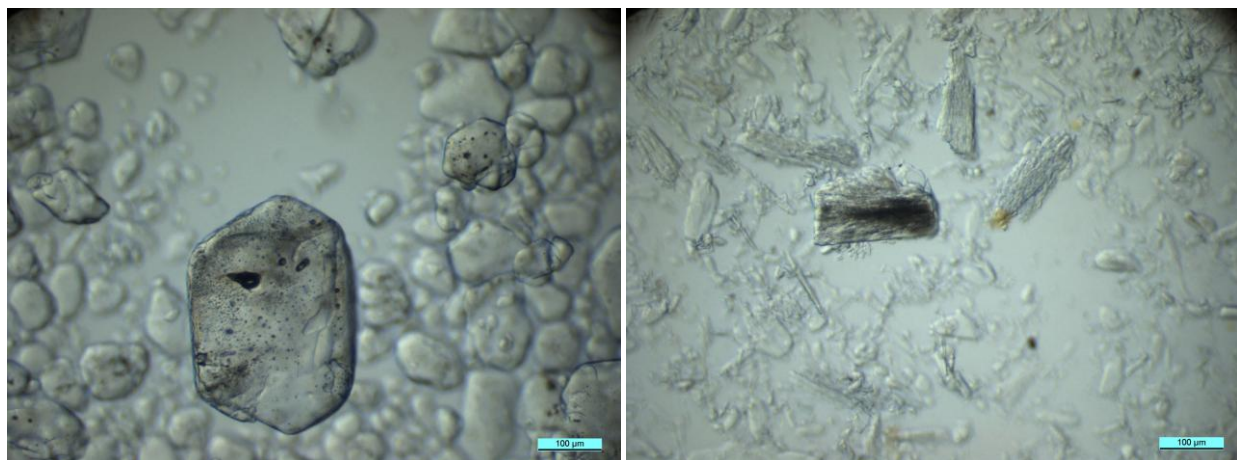
На рисунке 1 представлены изображения исследованных образцов ВВ, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа.



**Рисунок 1.** Изображения гексогена: а) - гексоген серийного изготовления, б) - гексоген ТТ

На рисунке 2 представлены изображения образцов ВВ в иммерсионной жидкости, полученные с использованием стереомикроскопа.

Из рисунков 1 и 2 наглядно видно, что размер, форма, а также количество внутренних дефектов в кристаллах гексогена серийного изготовления и гексогена ТТ заметно различаются. Для гексогена серийного изготовления характерны кристаллы округлой формы без выраженных границ раздела, в то время как гексоген ТТ имеет вытянутые кристаллы с развитой поверхностью. Количество внутренних пор, не заполняемых иммерсионной жидкостью, в случае гексогена ТТ многократно больше, а их размеры – напротив, меньше, чем в гексогене серийного изготовления.



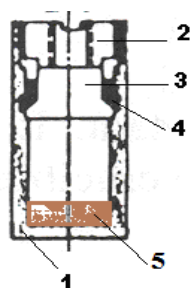
а)

б)

**Рисунок 2.** Изображения гексогена в иммерсионной жидкости:

а) - гексоген серийного изготовления, б) - гексоген ТТ

Анализ кинетических параметров термического разложения ВВ проводили на основании экспериментальных данных, полученных методом дифференциально-сканирующей калориметрии на микрокалориметре типа Тиана-Кальве. ВВ подвергали нагреву в стальной калориметрической реакционной ячейке (рисунок 3) при скоростях 1, 3 и 5 °С/мин. Масса ВВ в опытах не превышала 0,002 г. Заполнение ячейки взрывчатом веществом составляло ~ 0,014 г/см<sup>3</sup>. Температурный интервал исследований: от 20 °С до 500° С.



- 1- безопасный тигель;
- 2- стальная пробка на резьбе;
- 3- стальная заглушка;
- 4- никелевое герметизирующее кольцо;
- 5 - ВВ

**Рисунок 3.** Схематическое изображение реакционной ячейки микрокалориметра типа Тиана-Кальве

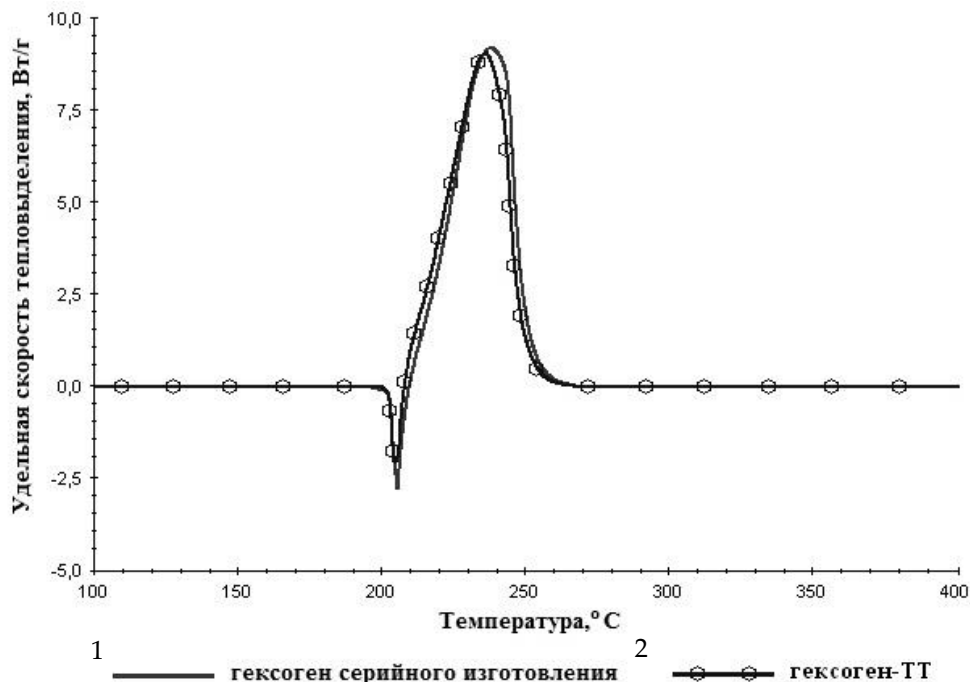
Для каждой из указанных выше скоростей нагрева проводили не менее двух экспериментов. По завершении эксперимента, определяли дрейф инструментального сигнала (т.н. базовая линия), выполняя повторный нагрев (в том же режиме, что и эксперимент) остывшей до комнатной температуры реакционной ячейки (холостой эксперимент) [5], [6].

Дальнейшую обработку экспериментальных ДСК-кривых проводили с применением программного комплекса TSS [7]. Оценивали максимальный перегрев в исследуемом образце ВВ и реконструировали действительную скорость тепловыделения в образце (деконволюция данных). Выполнение данных процедур необходимо, для учета искажения калориметрических измерений<sup>2</sup> реакции, которые обусловлены инерцией измерительной ячейки<sup>3</sup>. В итоге получали наборы экспериментальных данных по тепловыделению при разложении ВВ в виде интегральных ( $Q(t)$ ) и дифференциальных ( $dQ/dt$ ) откликов, которые использовали для определения кинетических параметров процесса термораспада исследуемых образцов ВВ.

<sup>2</sup> Искажение измерений калориметрической реакции пропорционально массовой теплоемкости образца и отношению между скоростью оттока тепла и скоростью его выделения.

<sup>3</sup> Инерция ячейки – аккумуляция части тепла реакции в испытуемом образце.

На рисунке 4 представлены фрагменты типичных кинетических кривых разложения исследованных образцов гексогена при скорости нагрева 5°С/мин после обработки.



**Рисунок 4.** Фрагменты ДСК-кривых термического разложения гексогена серийного изготовления и гексогена ТТ при скорости нагрева 5 °С/мин

### Построение формальных кинетических моделей разложения исследуемых ВВ

Процесс разложения гексогена описывали моделью, принадлежащей к классу формальных.

При выборе модели термического разложения гексогена полагали, что ВВ разлагается будучи практически полностью в расплавленном состоянии. В этом случае скорость реакции термораспада превышает скорость этого процесса, происходящего в твердой фазе, о чем свидетельствует частичное наложение пиков плавления и разложения на ДСК-кривой (рис. 4).

Образующиеся газофазные продукты реакции разложения гексогена, растворяясь в конденсированной фазе, оказывают каталитическое влияние на разложение ВВ, обуславливая автокаталитический характер исследуемого процесса.

Жидкофазный процесс разложения в выбранной модели представлен модифицированной моделью обобщенного автокатализа скорость, которой описывается уравнением:

$$r = k_0 e^{-E/RT} (1 - \alpha)^{n1} \cdot (z(T) + \alpha^{n2}) \quad (1),$$

где:  $\alpha$  – степень превращения;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации;  $n1$ ,  $n2$  – порядки реакций;  $T$  – температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $z(T)$  – параметр автокатализа, зависящий от температуры:

$$z(T) = z_0 \exp\left(-\frac{Ez}{RT}\right). \quad (2)$$

Данная модель дополняется уравнением, аппроксимирующим в соответствии с [8] скорость перехода ( $r_{пл}$ ) ВВ из твердого состояния в расплав:  $A_{тв} \rightarrow A_{ж}$ , - в которой учитываются две принципиальные особенности плавления:

- температура системы твердое вещество – расплав остается постоянной пока сосуществует твердая и жидкая фазы;
- все тепло, как поступающее извне, так и выделяющееся при протекании химической реакции, расходуется на плавление вещества.

Таким образом, структура выбранной модели имеет вид:



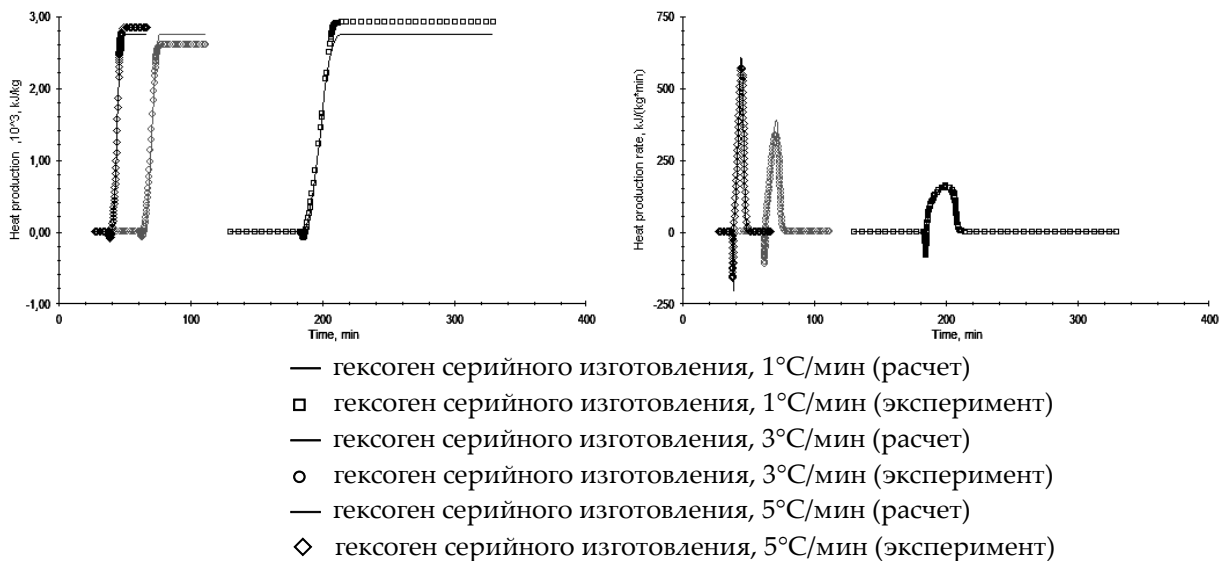
в которой суть катализа (с химической точки зрения) сводится к тому, что образующиеся в процессе разложения ВВ промежуточные комплексы, обладают пониженной энергией связи в молекуле по сравнению с исходным веществом и  $E_z < E$ .

Система уравнений кинетической модели, описывающих скорость реакций, дополняется уравнением, которое связывает процесс с наблюдаемым откликом – выделением тепла:

$$\frac{dQ}{dt} = Q_{\text{пл}} r_{\text{пл}} + Q_p r \quad (4),$$

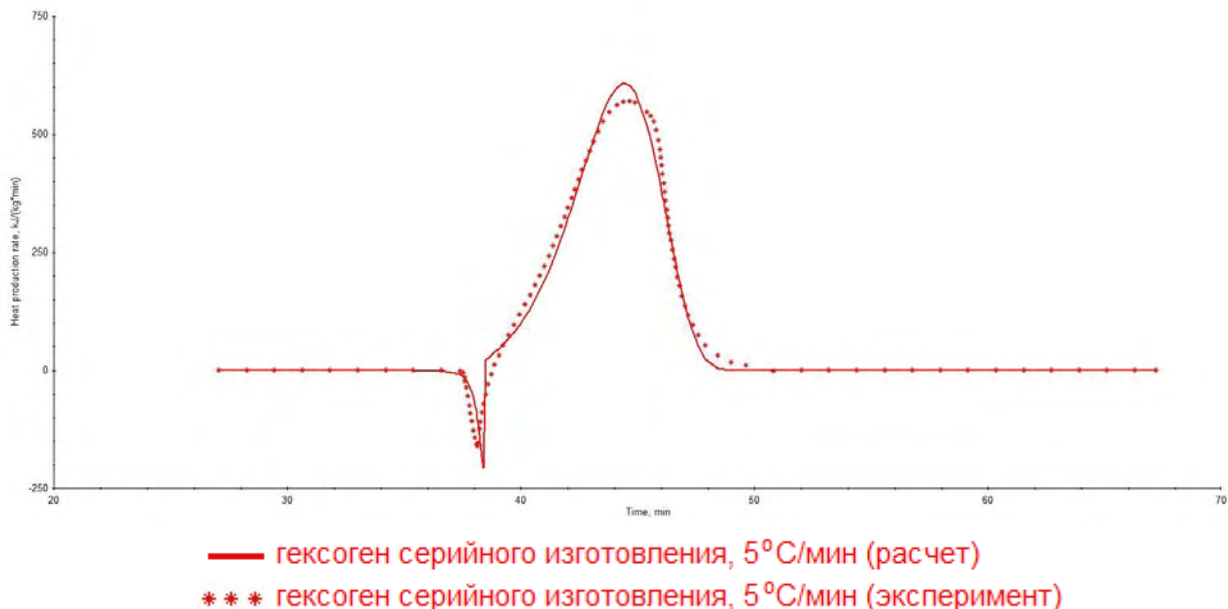
где:  $Q_{\text{пл}}$  – удельное тепловыделение стадии плавления;  $r_{\text{пл}}$  – скорость плавления;  $Q_p$  – удельное тепловыделение стадии разложения;  $r$  – скорость реакции разложения, описываемая уравнением (1).

Определение значений параметров для выбранной структуры модели проводили с применением ПО TSS. Наблюдение за описанием реакции термораспада выбранной кинетической моделью осуществляли по интегральным и дифференциальным откликам тепловыделения при термическом разложении гексогена серийного изготовления одновременно для трех скоростей нагрева. В результате параметрической идентификации модели химического процесса найдены значения параметров модели, при которых обеспечивается удовлетворительное описание экспериментальных данных (рисунки 5 и 6(а)).

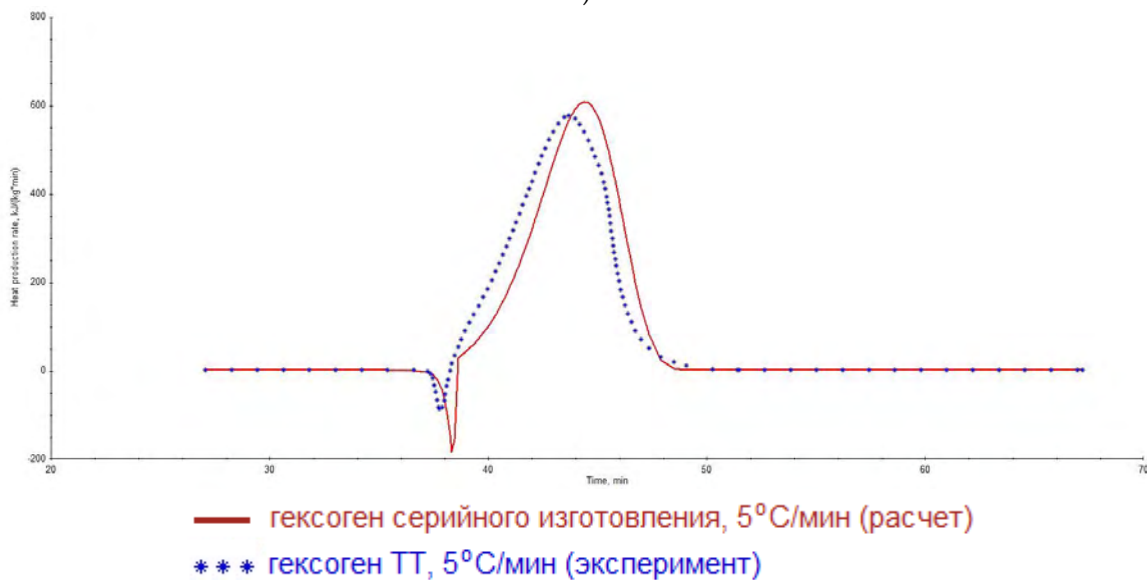


**Рисунок 5.** Описание интегральных и дифференциальных откликов термического разложения гексогена серийного изготовления при скоростях нагрева от 1°C/мин до 5°C/мин выбранной формальной моделью

Выбранная кинетическая модель со значениями параметров, обеспечивающих описание калориметрических откликов процесса термического разложения исходного гексогена, не позволяет добиться удовлетворительного описания ДСК откликов разложения гексогена ТТ (рисунок 6(б)).



а)

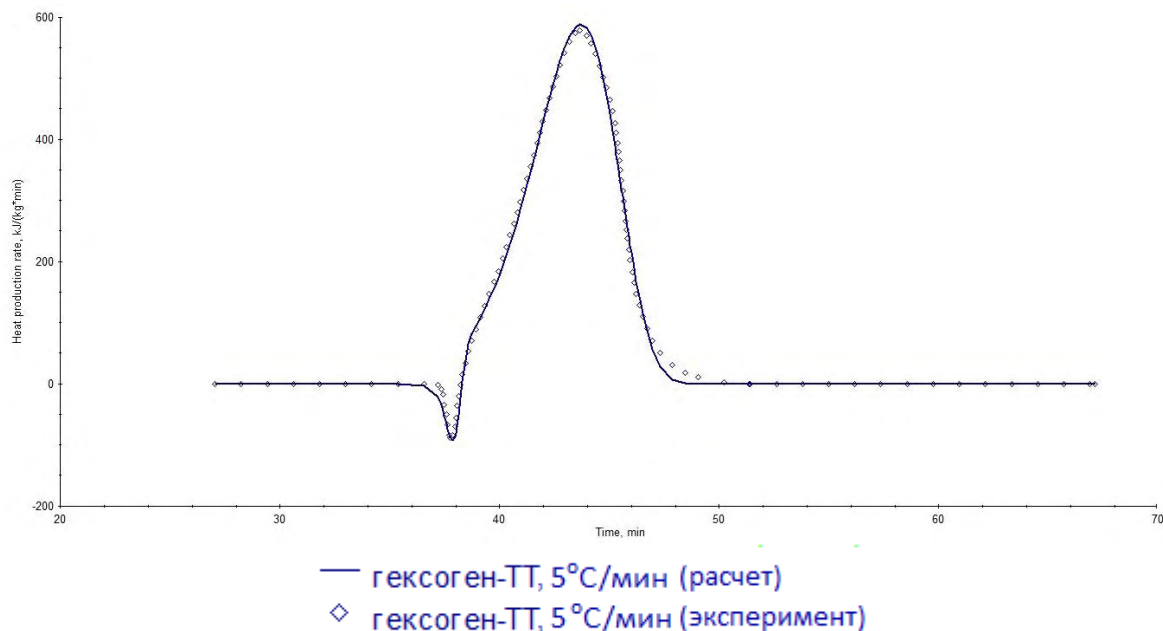


б)

**Рисунок 6.** Описание ДСК откликов термического разложения гексогена серийного изготовления (а) и гексогена ТТ (б) выбранной формальной моделью

Полученный результат является свидетельством того, что после термовакuumного осаждения ВВ приобретает отличные от исходного ВВ физико-химические свойства, влияющие на кинетические параметры термораспада ВВ.

Проведение параметрической идентификации при наблюдении за описанием реакции термораспада по ДСК откликам гексогена ТТ (одновременно для трёх скоростей нагрева) позволила добиться их удовлетворительного описания, не изменяя структуры выбранной модели, (рисунок 7).



**Рисунок 7.** Описание ДСК откликов термического разложения гексогена ТТ формальной моделью после параметрической идентификации

В таблице 1 представлены результаты параметрической идентификации кинетических моделей термического разложения исходного гексогена и гексогена ТТ, из которых видно различие кинетических параметров исследованных образцов.

**Таблица 1.** Значения параметров формальной кинетической модели термического разложения исходного гексогена и гексогена ТТ, построенной на основе экспериментальных ДСК данных термораспада ВВ при скоростях нагрева от 1°С/мин до 5°С/мин

Стадия	Обозначения параметров	Размерность	Значение	
			Гексоген исходный	Гексоген ТТ
1. А <sub>тв</sub> → А <sub>ж</sub>	Q	кДж / кг	-90,00	-70,00
2. А <sub>ж</sub> → В Автокатализ	ln(k <sub>0</sub> )	ln(c <sup>-1</sup> )	31,36	48,42
	E	кДж/моль	152,69	223,23
	n1	-	0,90	1,12
	n2	-	0,33	0,16
	ln(z <sub>0</sub> )	-	-5,000	1,36·10 <sup>-6</sup>
	E <sub>z</sub>	кДж/моль	33,56	43,86
	Q	кДж / кг	2850,00	2800,00

Анализ совокупности полученных значений параметров кинетических моделей термораспада, представленных в таблице 1, с учётом уравнений (1) и (2) показал, что:

- на плавление гексогена-ТТ затрачивается заметно меньше энергии, чем на плавление исходного ВВ. Это может быть обусловлено, как изменением теплофизических свойств ВВ (теплоемкость, теплопроводность и коэффициент теплового расширения) вследствие особенностей структуры частиц гексогена ТТ (наличия в его кристаллах большего количества внутренних дефектов малого размера и практически отсутствия крупных дефектов), так и их размера;

- в обоих случаях первая стадия процесса термораспада протекает гораздо медленнее второй, при этом автокатализ сильнее выражен в исходном гексогене, для которого значение  $z \ll 1$ .

Поскольку зона плавления вещества является зоной мощного теплоотвода, то в процессе плавления прогрев твердых частиц ВВ вне зоны плавления происходит значительно медленнее. В связи с этим, в процессе плавления крупных частиц исходного гексогена возрастает вероятность накопления автокаталитических продуктов реакции разложения ВВ. Скорее всего этот эффект будет ещё более выражен в крупных квазизакрытых порах частиц исходного вещества (рисунок 2 (а)). Следовательно, процесс термораспада исходного гексогена в целом будет идти быстрее по сравнению с более мелкими частицами гексогена ТТ.

Очевидно, что вещество, которое способно адсорбировать продукты разложения ВВ в системе «твердое ВВ – расплав», и не вступает в реакцию взаимодействия, как с продуктами разложения, так и самим ВВ, может нивелировать выявленную разницу в кинетических параметрах термораспада гексогена относительно гексогена ТТ. Кроме того, в случае, если данное вещество обладает способностью «обволакивать» частицы ВВ с эффектом закупорки открытых пор дефектных кристаллов ВВ, следует ожидать эффекта выравнивания значений параметра  $Q_{пл}$  процесса фазового перехода в гексогене и гексогене ТТ.

В рамках настоящей работы рассмотрено влияние полимерного связующего на кинетические параметры термического разложения гексогена серийного изготовления и гексогена ТТ при пластификации этих ВВ. Определение кинетических параметров термического разложения пластифицированных ВВ проводили на основании экспериментальных данных, полученных в условиях, аналогичных условиям проведения экспериментов с гексогеном и гексогеном ТТ.

Процедура построения кинетической модели термического разложения пластифицированных ВВ заключалась в параметрической идентификации кинетической модели термораспада, выбранной для гексогена и гексогена ТТ, для обеспечения удовлетворительного описания экспериментальных калориметрических откликов при термическом разложении пластифицированных ВВ на их основе. Результаты проведенных расчетно-экспериментальных кинетических исследований по определению параметров кинетической модели процесса термического разложения пластифицированных гексогена и гексогена ТТ, представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Значения параметров формальной кинетической модели термического разложения пластифицированного гексогена и пластифицированного гексогена ТТ, построенной на основе экспериментальных ДСК данных термораспада этих ВВ при скоростях нагрева от 1°С/мин до 5°С/мин

Стадия	Обозначения параметров	Размерность	Значение	
			пластифицированный гексоген	пластифицированный гексоген ТТ
1. $A_{тв} \rightarrow A_{ж}$	Q	кДж/кг	-80	-80
2. $A_{ж} \rightarrow B$ Автокатализ	$\ln(k_0)$	$\ln(c^{-1})$	34,84	36,38
	E	кДж/моль	167,62	173,43
	n1	-	0,85	0,94
	n2	-	0,22	0,25
	$\ln(z_0)$	-	$-1,47 \cdot 10^{-3}$	-0,01
	Ez	кДж/моль	59,98	32,40
	Q	кДж/кг	2380	2700



Как следует из сравнения представленных в таблицах 1 и 2 данных, наличие полимерного связующего в составе пластифицированного гексогена и пластифицированного гексогена ТТ приводит к тому, что значения параметров формальной кинетической модели термического разложения этих ВВ становятся близки между собой в отличие от их основных взрывчатых наполнителей: по термической стойкости пластифицированный гексоген становится сравним с пластифицированным гексогеном ТТ.

### Заключение

Проведены расчетно-экспериментальные работы по оценке влияния размерных эффектов частиц гексогена, полученного методом термовакuumного осаждения на его реакционную способность. С использованием дифференциальной микрокалориметрии показано, что термовакuumное осаждение ВВ приводит к изменению кинетических параметров его термического разложения относительно исходного образца.

На основании расчетных и экспериментальных данных, представленных в настоящей работе, высказано предположение о том, что в ВВ, претерпевающих плавление с разложением, существует некая зависимость реакционной активности вещества от размера и особенностей структуры частиц, участвующих в реакции, которая может быть связана с изменением свойств частицы при ее взаимодействии с адсорбируемыми продуктами разложения ВВ.

Установлено, что несмотря на различие в кинетических параметрах термического разложения гексогена ТТ и исходного гексогена, наличие инертной пластифицирующей добавки в составе взрывчатых веществ, изготовленных на основе этих ВВ приводит к сближению этих ВВ по показателю термической стойкости.

### Список литературы

1. Сергеев Г.Б. Успехи химии, 2001, т. 70, с. 915–933
2. Структура и взрывчатые свойства тонких слоев вторичных ВВ, получаемых методом термовакuumной возгонки. Д.В. Мильченко, В.Н. Герман, С.А. Вахмистров, Л.А. Андреевских, Е.В. Халдеев, С.С. Журавлев, В.А. Бурнашов, Российско-Китайский семинар, Россия, г. Н. Новгород, 2012 г.
3. С.А. Вахмистров, В.Н. Герман, Д.В. Мильченко. Термовакuumное напыление или эпитаксия ВВ. // Атом, 2014, № 64
4. Д.В. Мильченко, В.А. Губачев, Л.А. Андреевских и др. Нано-структурированные ВВ, получаемые методом осаждения из газовой фазы. Особенности структуры и взрывчатых свойств. // ФГВ, 2015, т.51, № 1, С.96-101
5. Косой А.А. Обработка данных неадиабатической калориметрии для оценок кинетики в реакционно-опасных устройствах. ГИПХ, Санкт-Петербург, 2003.
6. Экспериментальное изучение кинетики разложения высокоэнергетических химических веществ методами сканирующей и адиабатической калориметрии. Методические рекомендации. ГИПХ, Санкт-Петербург, 2007.
7. А.И. Бенин, И.В. Малинина, В.И. Рипачев, Программная система «Кинетика-1» для построения кинетического описания химических реакций в конденсированной фазе, В сб.: Автоматизация разработки технологических процессов, /Под ред. Ю.В. Шарикова,-Л., ГИПХ, 1984.
8. Ю.Г. Ахметшин, А.И. Бенин, А.А. Косой. Методология создания кинетических моделей химических реакций. Учебно-методическое пособие. ЗАО «Химинформ», 2013 г., 63 с.