

13. Chehroudi B. Minimum ignition energy of the light-activated ignition of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159, N . — P. 753–756. — <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.08.013>.

О ЗАВИСИМОСТИ ДЕТОНАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СМЕСЕВОГО ВВ НА ОСНОВЕ ГЕКСОГЕНА ОТ СТРУКТУРЫ ВЗРЫВЧАТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

*М.Ю. Батьков, Д.В. Мильченко, С.Е. Гришина, Н.Н. Титова,
С.А. Вахмистров, В.А. Бурнашов, А.И. Пятойкина*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, Саров, Россия

Введение

В теории инициирования и развития детонации предложенная Боуденом [1] концепция «горячих точек» – структурных неоднородностей заряда ВВ на которых происходит концентрация энергии внешнего импульса, приводящая к локальному воспламенению ВВ, является общепризнанной. Структурные неоднородности могут быть связаны как с межзеренными (межкристаллическими) границами, так и с внутризеренными (внутрикристаллическими) дефектами. Увеличение дисперсности обычно приводит к увеличению детонационной способности ВВ [2], [3], [4]. Однако, известны и противоположные результаты [5]. Вопрос о том, какие дефекты и неоднородности в структуре заряда ВВ являются наиболее эффективными «горячими точками», остается предметом дискуссии [6], [7], как и то, какой из двух факторов - дисперсность или дефектность, является определяющим для детонационной способности заряда ВВ.

В Институте экспериментальной газодинамики и физики взрыва РФЯЦ-ВНИИЭФ активно исследуются свойства ВВ и составов на их основе, полученных способом термовакuumной перекристаллизации индивидуальных ВВ [8], основанным на сублимации ВВ в высоком вакууме с последующей конденсацией паров ВВ на подложку. При этом, формирующийся слой ВВ, в зависимости от условий процесса, может иметь различные дефекты в структуре (поры, границы раздела кристаллов) [9], [10]. В совокупности с имеющимися методами жидкостной кристаллизации это позволяет в более широких пределах варьировать дисперсность и дефектность частиц ВВ.

В настоящей работе, на примере пластичного взрывчатого состава (ВС) на основе гексогена, показано, как структура наполнителя – дефектность и дисперсность частиц ВВ – влияет на детонационную способность ВС, мерой которой можно принять величину, обратную критическому диаметру.

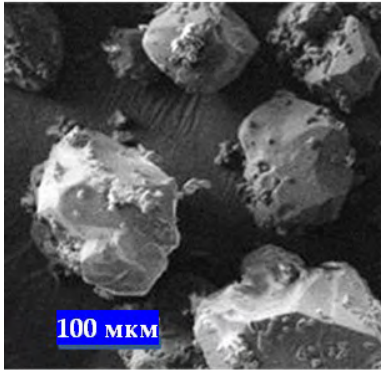
Результаты исследований

Для исследований использовали гексоген с различной дефектностью и дисперсностью.

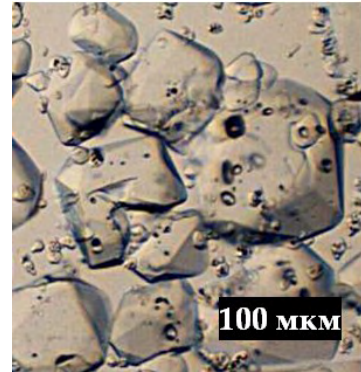
Гексоген типа 1 – продукт, изготовленный методом окислительной кристаллизации. Величина удельной поверхности частиц ($S_{уд}$), определенная по воздухопроницаемости, составила $800 \text{ см}^2/\text{г}$. Плотность частиц гексогена (ρ_{gr}), определенная пикнометрическим способом, составила $1,799 \text{ г}/\text{см}^3$, что несколько ниже плотности монокристалла гексогена ($\rho_{мкг} = 1,816 \text{ г}/\text{см}^3$) и свидетельствует о пористости (k) частиц на уровне 1 % от собственного объема. На рисунке 1 показан внешний вид (а) частиц гексогена типа 1 и их структура (б) в иммерсионной жидкости.

Частицы представляли собой отдельные кристаллы ВВ формой, близкой к равноосной, размером от 20 мкм до 100 мкм, на поверхности которых агломерированы более мелкие частицы, размером до десяти микрон. При съемке в иммерсионной жидкости (рисунок 1 б) поры в частицах отображаются в виде темных пятен. Форма пятен округлая или несколько вытянута в одном из направлений. Размер пор в плоскости снимка лежит в диапазоне от единиц до десятков

микрометров. Видимое количество пор в одной крупной (размерами около 100 мкм) частице составляло один – два десятка, а их удельный объем ($V_{\text{пор}}$ - разница между фактическим удельным объемом частиц и удельным объемом монокристалла) составил $\sim 4 \text{ мм}^3/\text{г}$. С уменьшением размера частиц относительное количество пор в частицах уменьшается.



а

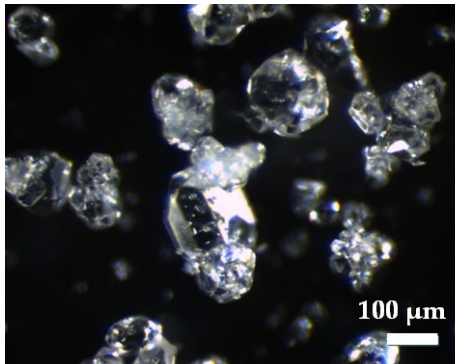


б

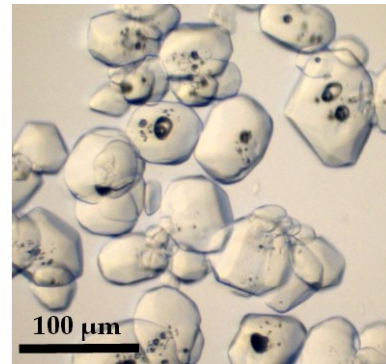
Рисунок 1. Гексоген типа 1

Гексоген типа 2 был получен путем перекристаллизации гексогена типа 1 из водно-ацетонового раствора с добавкой растворителя. Величина удельной поверхности частиц составляла $1200 \text{ см}^2/\text{г}$, а их пикнометрическая плотность – $1,797 \text{ г}/\text{см}^3$. Пористость частиц составляла $\sim 1 \%$, а удельный объем пор $\sim 6 \text{ мм}^3/\text{г}$.

Вид частиц гексогена типа 2, в том числе в иммерсионной жидкости, показан на рисунке 2. Внешне частицы имели форму, близкую к равноосной, их размер лежал в диапазоне от единиц до нескольких десятков микрометров, но в среднем был несколько меньше, чем в типе 1. Как видно из рисунка 2 б, количество пор в частицах гексогена типа 2 единичное, меньше, чем в типе 1, но размер пор больше, в плоскости снимка достигает нескольких десятков микрометров.



а



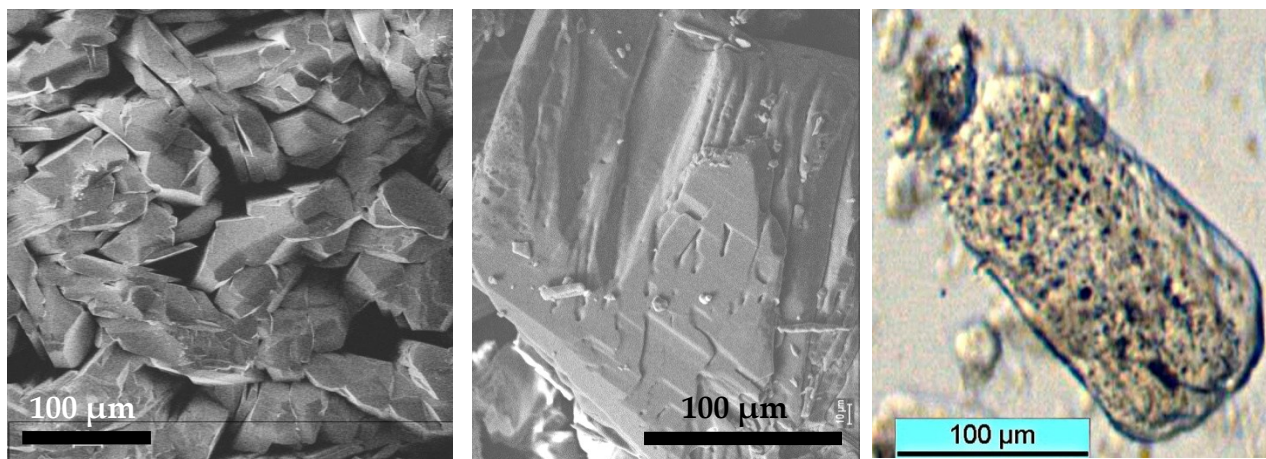
б

Рисунок 2. Гексоген типа 2

Гексоген типа 3 был получен путем термовакuumной перекристаллизации [8] гексогена типа 1. Размер кристаллов гексогена в слое на подложке после перекристаллизации составлял от 40 мкм до 100 мкм (рисунок 3 а). После снятия гексогена с подложки и измельчения, полученные частицы представляли собой как отдельные кристаллы и их обломки, размерами от единиц микрометров, так и поликристаллы размером до 300 мкм (рисунок 3 б). Часть мелких обломков агломерировалась на поверхности более крупных частиц. Величина удельной поверхности частиц измельченного гексогена типа 4 составила $1300 \text{ см}^2/\text{г}$, а пикнометрическая плотность – $1,790 \text{ г}/\text{см}^3$, что соответствует пористости частиц на уровне 1,5 % и удельному объему пор $\sim 8 \text{ мм}^3/\text{г}$.

В иммерсионной жидкости (рисунок 3 б) видно, что количество пор в гексогене типа 4 существенно больше, чем в предыдущих типах. Так, количество пор на площади $(100 \times 100) \text{ мкм}^2$

в плоскости снимка может достигать сотни, при этом размер пор лежит в диапазоне от единиц до примерно двадцати микрометров.



а

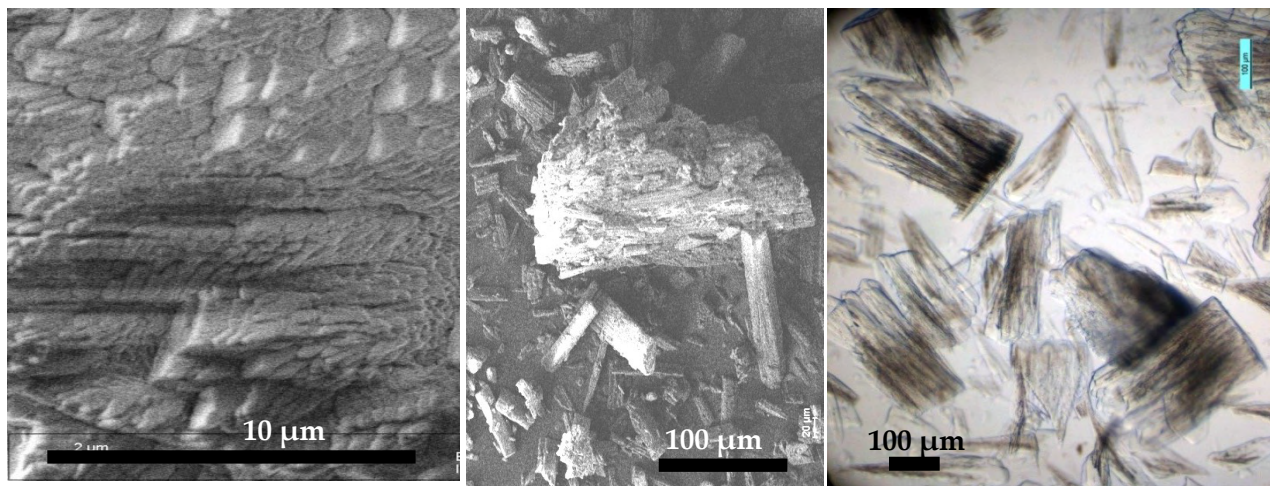
б

в

Рисунок 3. Гексоген типа 3

Гексоген типа 4 также был получен методом термовакuumной перекристаллизации, но отличался от гексогена типа 3 условиями осаждения паров сублимированного ВВ. В результате этого на подложке сформировался наноструктурированный поликристаллический слой, состоящий из кристаллов, размер которых, хотя бы по одному направлению, составлял от 200 нм до 800 нм (рисунок 4 а). Неотъемлемой характеристикой такого слоя является высокая концентрация границ раздела кристаллов, достигающая $400 \text{ м} / \text{см}^2$ [10].

После измельчения частицы гексогена представляли собой поликристаллы, состоящие из большого числа кристаллов (рисунок 4 б). Размер частиц находился в широких пределах от единиц до ~ 300 микрометров. Частицы размером менее 100 мкм были вытянуты в соответствии с ориентацией кристаллов, при этом соотношение длины к размерам основания могло достигать 10/1. Величина удельной поверхности гексогена типа 4 составляла $2500 \text{ см}^2 / \text{г}$, а пикнометрическая плотность - $1,750 \text{ г} / \text{см}^3$, что соответствовало пористости частиц на уровне 4 % и объему пор $\sim 20 \text{ мм}^3 / \text{г}$.



а

б

в

Рисунок 4. Гексоген типа 4

Как видно из фотографии частиц гексогена типа 4 в иммерсионной жидкости (рисунок 4 в), плотность дефектов в структуре гексогена типа 4 существенно больше, чем у ранее рассмотренных

типов ВВ – практически вся внутренняя область частиц занята дефектами. При этом дефекты имеют внешний вид, отличающийся от ранее рассмотренных пор, поскольку дефектами являются границы раздела между кристаллами толщиной ~ 100 нм.

На основе гексогена каждого типа был изготовлены взрывчатые составы, обозначенные соответственно как ВС 1, ВС 2, ВС 3 и ВС 4, и содержащие, кроме наполнителя, около 10 % пластичного полимерного связующего. Из составов по различным технологическим режимам формования, обеспечивающим различную конечную дисперсность наполнителя, были изготовлены прутки.

Часть изготовленных прутков была использована для определения плотности ($\rho_{ВС}$) и детонационных свойств ВС: скорости детонации (D) и критического сечения (S_k) в прутке с поворотами [11]. Значение критического сечения, определенное в прутке с поворотами, было пересчитано в критический диаметр (d_k) по формуле:

$$d_{кр} = 1,6 \times \frac{a \cdot b}{a+b}, \quad (1)$$

где a и b два размера критического сечения.

Из части прутков ВС гексоген был извлечен путем растворения полимерного связующего. У извлеченного гексогена была определена структура и измерена удельная поверхность. Полученные результаты обобщены в таблице 1.

Таблица 1.

Тип ВС	$S_{уд}$, см ² /г	ρ_g , г/см ³	кг, %	$V_{пор}$, мм ³ /г	$S_{уд, извл.}$, см ² /г	$\rho_{ВС}$, г/см ³	$D_{ВС}$, км/с	$d_{кр}$, мм
ВС 1	800	1,799	~ 1	4	1400	1,61	8,30	1,7
ВС 2	1200	1,797	~ 1	6	3000	1,61	8,30	2,7
					3800	1,61	8,30	2,4
ВС 3	1300	1,790	~ 1,5	8	3100	1,59	8,25	1,2
					4000	1,56	8,15	1,5
ВС 4	2500	1,750	~ 4	20	4200	1,57	8,15	0,7
					7800	1,52	8,10	0,7

Обсуждение результатов

Из результатов, представленных в таблице 1, можно отметить разнонаправленную динамику изменения детонационной способности взрывчатых составов при изменении дисперсности гексогена.

Так, в ВС 2 наблюдается «классическая» (по [2], [3]) картина: с увеличением дисперсности гексогена типа 2 на ~ 25 % детонационная способность ВС 2 увеличивается. Плотность состава и скорость его детонации остаются неизменными. Однако, критический диаметр у ВС 2 в ~ 1,5 раза меньше, чем у ВС 1, дисперсность гексогена в котором в 2,1 – 2,7 раза меньше.

У гексогена типа 3 увеличение дисперсности на ~ 30 % приводит к обратному эффекту – критический диаметр ВС 3 увеличивается на ~ 25 %. Однако, в данном случае, как можно видеть из таблицы 1, параллельно со снижением детонационной способности снижаются плотность и скорость детонации ВС 3, что явно свидетельствует о появлении дополнительной пористости в составе, по всей видимости, из-за нехватки связующего. При этом детонационная способность ВС 3 остается выше, чем у ВС 1, и существенно выше, чем у ВС 2, имеющего аналогичную конечную дисперсность наполнителя.

Еще более низкая плотность ВС 4 обусловлена как большей пористостью наполнителя, так и некоторой пористостью ВС. При дальнейшем увеличении дисперсности наполнителя нехватка связующего существенно сказывается на плотности и скорости детонации ВС 4, не оказывая

заметного влияния на детонационную способность. При этом, как видно из таблицы 1, детонационная способность ВС 4 оказалась самой высокой из рассмотренных составов.

Полученные результаты можно объяснить, если предположить, что пористость частиц наполнителя является существенным фактором, определяющим детонационную способность ВС.

При изучении гексогена, извлеченного из деталей ВС, было установлено, что в зависимости от условий формования заряда величина его удельной поверхности увеличилась в 2 – 4 раза, при этом разрушение частиц, как и следует ожидать, происходит по местам наименьшей прочности – дефектам в структуре (порами и границам раздела кристаллов), а для сильно вытянутых частиц – по направлению действия наибольшего изгибающего момента. Это может изменять структуру наполнителя.

Так, после формования деталей из ВС 2 количество частиц гексогена с порами уменьшилось, как и количество пор в частицах (рисунок 5 а). То есть, полученное ВВ оказалось почти бездефектным, и из-за этого, по всей видимости, состав ВС 2 оказался с самым низким, из рассмотренных, уровнем детонационной способности. (В работе [5] данный эффект назван переизмельчением ВВ). Из-за бездефектности единственным фактором, определяющим детонационную способность ВС 2, осталась дисперсность наполнителя, что и проявилось на практике – с ростом дисперсности детонационная способность ВС 2 увеличилась (таблица 1).

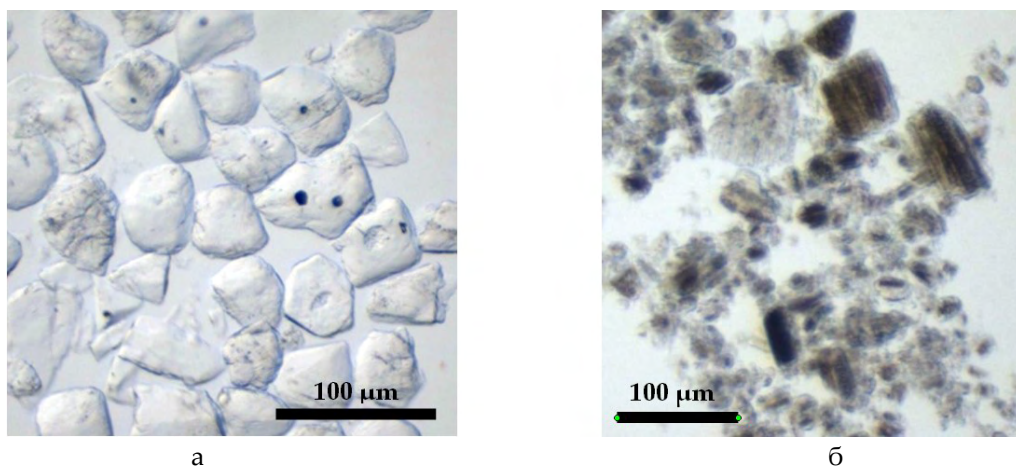


Рисунок 5. Гексоген, извлеченный из деталей: а – ВС 2, б – ВС 4

В гексогене типа 1 удельный объем пор в 1,5 раза меньше, чем в типе 2, но их распределение по объему частиц, по всей видимости, более оптимальное – количество пор больше, хотя их размер и меньше. Это, в совокупности с несильным измельчением гексогена типа 1 при формовании ВС, позволило сохранить пористость частиц. Из сравнения результатов испытаний составов ВС 1 и ВС 2 следует, что малопористый наполнитель с меньшей в ~ 2,5 раза удельной поверхностью обеспечил ВС 1 более высокий уровень детонационной способности, чем более дисперсный, но бездефектный гексоген типа 2 в ВС 2.

Увеличение пористости гексогена типа 3 до 1,5 % и равномерное распределение пор небольших размеров по объему частиц (рисунок 3б) обеспечило ВС 3 существенное улучшение детонационной способности, по сравнению с ВС 2, содержащим наполнитель той же дисперсности: критический диаметр составил 1,2 мм – 1,5 мм вместо 2,4 мм – 2,7 мм у ВС 2.

При увеличении дисперсности наполнителя до 4000 см²/г в ВС 3 проявилась нехватка связующего, что привело к снижению плотности и скорости детонации состава. Наблюдаемое в этом случае снижение детонационной способности ВС 3 может быть обусловлено как снижением концентрации ВВ в единице объема, так и сменой механизма горения частиц наполнителя – с очагового, обусловленного развитием реакции в «горячих точках», на поверхностное (в терминологии Апина А.Я. [13], в терминологии Эйринга «горение зерен» [14]), обусловленное появлением пустот и воспламенением частиц с поверхности, по аналогии с зарядами прессованных индивидуальных ВВ. При этом фактическая детонационная способность ВС 3 остается высокой.

Еще лучшая детонационная способность наблюдается в ВС 4 с наноструктурированным гексогеном типа 4 с пористостью наполнителя около 4 % и большим числом дефектов структуры субмикронного масштаба. Как видно из рисунка 5б, количество дефектов в структуре данного гексогена не изменяется с уменьшением размера частиц в процессе формирования заряда из ВС.

При увеличении дисперсности гексогена типа 4 до 7800 см²/г плотность состава ВС 4, как и скорость детонации, уменьшились, из-за нехватки связующего, но детонационная способность ВС 4 осталась на прежнем уровне. Это свидетельствует о том, что снижение концентрации ВВ и возможная смена механизма горения ВВ нивелируются увеличением скорости сгорания ВВ, то есть проявляется «классическая» картина – относительная детонационная способность ВС с увеличением дисперсности наполнителя повышается.

Выводы

Результаты представленной работы показывают, что пластичный взрывчатый состав на бездефектном гексогене с дисперсностью (3000-3800) см²/г в каналах с поворотами обладает в ~1,5 раза худшей детонационной способностью, чем состав на гексогене с более низкой дисперсностью 1400 см²/г, но имеющим поры в частицах на уровне 1 % от объема.

Установлено, что увеличение дисперсности наполнителя не позволяет существенно улучшить детонационную способность ВС, поскольку, с одной стороны, с ростом величины удельной поверхности наполнителя проявляется нехватка связующего, приводящая к повышению пористости заряда в целом, то есть снижению концентрации ВВ, а с другой – с уменьшением размера частиц количество дефектов в них снижается.

С увеличением дефектности гексогена детонационная способность ВС улучшается, даже несмотря на увеличение пористости ВС, то есть снижение концентрации ВВ. Показано, что пористость частиц наполнителя, по крайней мере, в диапазоне от 1 % до 4 %, в большей степени влияет на детонационную способность ВС, чем дисперсность наполнителя (в диапазоне от 1000 см²/г до 8000 см²/г) и пористость заряда (до 6 %).

Установлено, что как внутрикristаллические поры микронного размера, так и субмикронные границы раздела кристаллов в поликристаллической частице эффективно повышают детонационную способность ВС. При этом, важным условием является распределение дефектов (пор) по объему частицы, их количество должно быть как можно больше, а распределение более равномерным. Единичные поры могут быть разрушены в процессе формирования заряда ВВ. К тому же, из результатов численного анализа известно [12], что единичная пора не может быть эффективной «горячей точкой» из-за быстрого остывания.

Из полученной зависимости критического диаметра от дефектности частиц наполнителя, в рамках теории детонации ЗНД следует, что наличие дефектов в структуре частиц ВВ приводит к уменьшению времени реакции за фронтом детонационной волны в ВС. При скорости распространения фронта детонации ~ 8 мкм/нс и ожидаемом времени реакции от пика Неймана до точки Жуге в несколько десятков наносекунд очевидно, что дефекты, расположенные друг от друга на расстоянии нескольких микрометров, будут выделять энергию практически одновременно, тем самым увеличивая температуру и создавая большую область воспламенения. Таким образом, наблюдаемый эффект обусловлен тем, что дефекты в структуре наполнителя играют роль центров реакции из-за более высокой скорости горения, а их высокая концентрация обеспечивает мощный интегральный эффект в виде существенного повышения детонационной способности ВС.

Показано, что использование наноструктурированных поликристаллических частиц в качестве наполнителя позволяет существенно улучшить детонационную способность ВС. Эффект достигается благодаря наличию в таких частицах границ раздела между нанокристаллами, являющихся эффективными «горячими поверхностями» и имеющими высокую концентрацию.

Показано, что переработка ВВ по термовакuumной технологии позволяет в широких пределах варьировать дефектность частиц наполнителя ВС и, тем самым, эффективно регулировать детонационную способность ВС.

Заключение

Проведено исследование влияния структуры наполнителя на детонационную способность смесового взрывчатого состава.

Показано, что увеличение дисперсности наполнителя не однозначно влияет на детонационную способность пластичного ВС.

Показано, что высокая концентрация в частицах наполнителя внутрикристаллических пор микронного размера и субмикронных границ раздела кристаллов существенно повышает детонационную способность ВС. Поэтому, использование наноструктурированных поликристаллических частиц в качестве наполнителя позволяет существенно улучшить детонационную способность ВС.

Установлено, что в процессе изготовления заряда из ВС структура как наполнителя, так и заряда в целом могут изменяться, что может приводить к изменению детонационной способности ВС.

Показано, что переработка ВВ по термовакуумной технологии позволяет в широких пределах варьировать дефектность частиц наполнителя ВС и, тем самым, эффективно регулировать детонационную способность ВС.

Список литературы

- 1 Ф. Боуден, А. Иоффе. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких ВВ // М.: ИЛ, 1955.
- 2 Под ред. Л.П. Орленко. Физика взрыва. Том 1. Издание третье // М., ФИЗМАТЛИТ, 2002.
- 3 Под ред. К.П. Станюковича. Физика взрыва. Издание второе // М. Наука, 1975.
- 4 А.А. Котомин, С.А. Душенок, А.С. Козлов. Критические диаметры детонации гетерогенных взрывчатых систем // Химическая физика энергонасыщенных систем // Известия СПбГИ (ТУ), т.21, 2013.
- 5 А.Я. Апин. О переизмельчении взрывчатых веществ // Проблемы химической кинетики, горения и взрывов. Вопросы теории взрывчатых веществ. Вып. 1. Кн. 1. – 1947.
- 6 В.С. Соловьев. Некоторые особенности ударно-волнового инициирования взрывчатых веществ // ФГВ, т.36, № 6, 2000.
- 7 В.М. Бельский. Микроструктура твердых взрывчатых веществ и их ударноволновая чувствительность // Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны. Труды международной конференции XIII харитоновские тематические научные чтения. РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2011.
- 8 Д.В. Мильченко, В.А. Губачев, А.Л. Михайлов, и др. Способ получения тонкослойных зарядов взрывчатых веществ. Патент РФ № 2582705, приоритет от 16.01.2015 г, опубликовано 27.04.2016.
- 9 Д.В. Мильченко, В.А. Губачев, Л.А. Андреевских и др. Наноструктурированные ВВ, получаемые методом осаждения из газовой фазы. Особенности структуры и взрывчатых свойств // ФГВ, № 1, 2015.
- 10 М.Ю. Батьков, Л.И. Липенкова. Разработка способа неразрушающего контроля детонационных свойств ВВ-ТТ. XVIII всероссийская научно-практическая конференция «Дни науки – 2018» 70 лет ФГУП «ПО МАЯК»: Том.1. Материалы конференции. Озерск, 18- 22 апреля 2018 – Озерск: ОТИ НИЯУ МИФИ, 2018.
- 11 Взрывчатые вещества: учебное издание / Под общей ред. Р.И. Ильяева / Т.2 Взрывчатые вещества. Основные свойства. Технология изготовления и переработки / Под ред. Л.В. Фомичевой. Саров: РФЯЦ- ВНИИЭФ, 2007.
- 12 Ч. Мейдер. Численное моделирование детонации. Пер. с англ. – М.: Мир, 1985.
- 13 А.Я. Апин, Л.Н. Стесик. Критические диаметры порошкообразных взрывчатых веществ // Физика взрыва. Сборник № 3 экспериментальных научно-исследовательских работ в области физики взрыва. АН СССР, 1955.
- 14 H.Eyring, R.E.Powell, G.H.Duffrey, R.B.Darling. Chemical Review, 45, 69, 1949.