

УДК 534.222.2

Чувствительность композиций ультрадисперсного алюминия и ТЭНа к механическим и электроискровым воздействиям

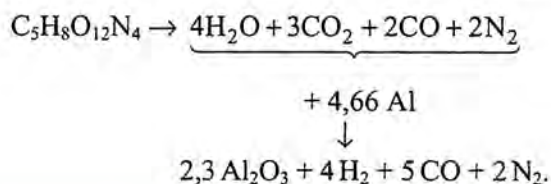
О. Л. Игнатов, В. Н. Лашков,
А. Н. Шестаков

Работа посвящена экспериментальному исследованию влияния добавки порошка ультрадисперсного алюминия с характерным размером частиц ~ 0,15 мкм к ТЭНу различной дисперсности на чувствительность к механическим воздействиям и электрическому разряду, возникающему при пробое зазора (электрической искре), в котором находится взрывчатая композиция. Исследованы свойства композиций с массовой долей алюминия от 2 до 75 %.

Определение взрывчатых свойств композиций на основе бризантных ВВ и различных порошков алюминия является актуальной проблемой [1–4]. Добавка алюминия к ВВ при определенных условиях может привести к существенному увеличению энергии взрыва за счет взаимодействия алюминия с окисляющими компонентами продуктов взрывчатого превращения (разложения) ВВ. Особенно это относится к процессам взаимодействия с продуктами начального, поверхностного разложения ВВ.

Работа посвящена экспериментальному исследованию влияния добавки порошка ультрадисперсного алюминия (УДА) к ТЭНу на чувствительность к механическим воздействиям, а также к электрическому разряду, возникающему при пробое зазора (электрической искре), в котором находится взрывчатая композиция.

Порошок УДА (содержание алюминия 80–90 %), состоящий из сферических частиц со средним размером 0,15 мкм, близок к нанопорошкам. По крайней мере, некоторая доля частиц имеет размер менее 100 нм. По сравнению с порошками алюминия средней дисперсности (АСД-4, ПП-1 и т. п.) порошок УДА обладает чрезвычайно развитой поверхностью, что обуславливает его высокую реакционную способность. Ниже представлена упрощенная схема реакции алюминия с продуктами разложения ТЭНа (в действительности в продуктах реакции разложения ТЭНа присутствуют в малых количествах водород, углерод, метан, окислы азота)



При развитой поверхности алюминий реагирует в стехиометрических соотношениях, т. е. оптимальная массовая доля в реакционной зоне составляет ~ 28 %. Вычислим значение дополнительного тепловыделения в реакционной зоне за счет добавки активного металла. Теплота взрывчатого превращения ТЭНа составляет 5830 Дж/г (расчет по принятому упрощенному уравнению взрывчатого превращения вода – пар), для стехиометрической смеси с алюминием расчет по закону Гесса дает 8904 Дж/г, т. е. в реакционной зоне выделится дополнительно 3074 Дж/г, дополнительное тепловыделение более 50 %.

Если учесть некоторый рост теплоемкости продуктов горения, можно считать, что температура зоны реакции повысится на 30–40 %. При этом скорость реакции термораспада ВВ увеличится на два порядка (расчет по уравнению Аррениуса с энергией активации 47 ккал/моль).

Скорость роста давления в зоне горения пропорциональна скорости термораспада ВВ, т. е. dp/dt также возрастет в 100 раз.

Следует отметить очень важную особенность алюминия как активной добавки к ВВ (горючего) по сравнению с другими активными металлами: имея одно из самых высоких значений теплоты образования окисла, он очень трудно воспламеняется; в работах [5, 6] показано, что для воспламенения частиц алюминия в парах воды необходима температура, превышающая температуру плавления окисла (2050 °С). С точки зрения применения алюминия как компонента взрывчатых составов эта особенность является положительным свойством: при температурах эксплуатации металл не взаимодействует с ВВ и атмосферой.

В работе исследовались композиции, приготовленные механическим смешиванием (растиранием в спиртовой пасте) ТЭНа и порошка УДА. Исследованы свойства композиций с массовой долей алюминия от 2 до 75 %.

При определении чувствительности к механическим воздействиям использовались методы копровых испытаний ГОСТ 4545-88 (чувствительность к удару), ГОСТ Р50874-96 (чувствительность к трению) и метод разрушающейся хрупкой оболочки (МРО) [7].

В табл. 1 представлены данные по чувствительности к удару композиций из крупнокристаллического ТЭНа и УДА, а в табл. 2 – данные по чувствительности к удару композиций из мелкокристаллического (характерный размер кристалла на порядок меньше) ТЭНа и УДА.

Таблица 1

Чувствительность к удару композиций крупнокристаллического ТЭНа и УДА

Массовая доля УДА, %	Частота взрывов (X_1), %	Нижний предел (H_0), мм
0	64–100	50
0,5	100	50
2	100	Менее 50
	16 при массе 2 кг	100 при массе 2 кг
5	88	Менее 50
		75 при массе 2 кг
10	88	Менее 50
		100 при массе 2 кг
15	80	Менее 50
		100 при массе 2 кг
25	76	Менее 50
		150 при массе 2 кг
50	40	70
75	12	120

Чувствительность к удару композиций мелкокристаллического ТЭНа и УДА

Массовая доля УДА, %	Частота взрывов (X_1), %	Нижний предел (H) ₀ , мм
0	96	50
2	80	Менее 50
		200 при массе 2 кг
5	84	30
		200 при массе 2 кг
10	88	Менее 30
		200 при массе 2 кг
15	80	Менее 50
		70 при массе 2 кг
25	56	Менее 50
		50 при $M = 2$
50	16	Менее 50
		70 при массе 2 кг
75	0	100

Анализ таблиц показывает, что для крупнокристаллического ТЭНа уже небольшая добавка 2 % УДА приводит к существенному увеличению чувствительности, в то же время для мелкокристаллического ТЭНа необходима добавка более 10 % УДА. По мнению авторов, это объясняется следующим образом. У крупнокристаллического ТЭНа поверхность кристаллов существенно меньше и уже небольшие добавки УДА покрывают значительную ее часть. При ударном воздействии происходит разрушение крупных, наиболее дефектных кристаллов, возникают поверхности скольжения, на которых реализуются локальные разогревы. Причем очень велика вероятность, что разогревы реализуются в местах контакта поверхности неразрушенного кристалла, на которой находится УДА, что и приводит к снижению температуры начала химической реакции.

Для композиций с мелкокристаллическим ТЭНам сенсibiliзирующая роль УДА проявляется при добавках более 10 %. Это можно объяснить тем, что в отличие от композиций с крупнокристаллическим ТЭНам УДА более равномерно распределен по испытываемому образцу и за счет этого в зонах локального разогрева концентрация УДА недостаточная для проявления сенсibiliзирующего действия. Из табл. 2 видно, что наиболее сильный сенсibiliзирующий эффект проявляется при добавке 25–30 % УДА, что соответствует стехиометрии (28 %).

При добавке более 60 % УДА к ТЭНу любой дисперсности чувствительность композиции к удару становится меньше, чем у исходного ВВ, и при достижении количества УДА 75 % и более для инициирования очагов химической реакции в испытываемом образце необходимо затратить энергии приблизительно в 2 раза больше. Это явление можно объяснить тем, что, начиная с 60 %, добавка УДА начинает работать как прочный металлический каркас, внутри которого относительно равномерно распределены частицы ТЭНа. Для того чтобы разрушить такой образец и организовать течение, способное вызвать образование очагов реакции (горячих точек) необходимо затратить значительно больше энергии, чем для образца из чистого ВВ.

В табл. 3 и 4 представлены значения чувствительности к трению ударного характера композиций крупнокристаллического ТЭНа и УДА и мелкокристаллического ТЭНа и УДА соответственно.

Таблица 3

Чувствительность к трению ударного характера композиций из крупнокристаллического ТЭНа и УДА

Массовая доля УДА, %	Нижний предел давления (P_0), МПа	Давление 50 % взрывов (P_{50}), МПа
0	170	283
2	100	230
5	120	207
10	120	210
15	100	214
25	70	218
50	70	160
75	80	206

Анализ таблицы показывает, что чувствительность к трению ударного характера резко возрастает уже при добавке 2 % УДА. При высоких концентрациях УДА чувствительность, начиная со стехиометрического соотношения, становится еще выше и сохраняется на этом уровне вплоть до 75 % УДА. При данном виде воздействия работает тот же механизм, что и при ударе. Отличие состоит в том, что при ударном сдвиге разрушаются крупные кристаллы, реализуется принудительное сдвиговое течение, при котором возникают локальные разогревы в местах контакта ВВ с УДА. Высокая концентрация УДА не препятствует этому процессу.

Таблица 4

Чувствительность к трению ударного характера композиций из мелкокристаллического ТЭНа и УДА

Массовая доля УДА, %	Нижний предел давления (P_0), МПа	Давление 50 % взрывов (P_{50}), МПа
0	120	363
2	120	297
5	120	273
10	150	233
15	130	278
25	Менее 60	211
50	70	237
75	140	277

Мелкокристаллический ТЭН изначально более чувствительный к трению, чем крупнокристаллический. При внесении УДА вплоть до 15 % чувствительность меняется слабо и ее флуктуации можно объяснить качеством перемешивания. При концентрациях 25–50 % вероятнее всего при ударном сдвиге образуются поверхности скольжения, на которых находится достаточное для сенсibilизации количество УДА. При дальнейшем увеличении концентрации УДА мелкие кристаллы ТЭНа обволакиваются УДА и практически перестают участвовать в процессе образования очагов реакции, что резко понижает чувствительность к трению.

Чувствительность к механическому воздействию по методу разрушающейся оболочки для композиций крупнокристаллического ТЭНа и УДА и мелкокристаллического ТЭНа и УДА приведена в табл. 5 и 6 соответственно.

Таблица 5

Чувствительность к механическому воздействию по МРО композиций из крупнокристаллического ТЭНа и УДА

Массовая доля УДА, %	Давление 100 % частоты взрывов не менее чем в 10 опытах (P_{100}), ГПа	Давление 50 % взрывов (P_{50}), ГПа
0	1,01	0,88
2	0,65	0,60
5	0,66	0,55
10	0,62	0,53
15	0,57	0,48
25	0,45	0,30
50	0,51	0,44
75	0,64	0,54

Таблица 6

Чувствительность к механическому воздействию по МРО композиций из мелкокристаллического ТЭНа и УДА

Массовая доля УДА, %	Давление 100 % частоты взрывов не менее чем в 10 опытах (P_{100}), ГПа	Давление 50 % взрывов (P_{50}), ГПа
0	1,05	0,84
2	0,73	0,55
5	0,63	0,41
10	0,54	0,38
15	0,65	0,45
25	0,65	0,41
50	0,55	0,45
75	0,65	0,54

Анализ табл. 5 и 6 показывает, что композиции ТЭНа и УДА независимо от дисперсности имеют высокую чувствительность к механическому воздействию, которое реализуется при разрушении хрупкой оболочки и свободном истечении смеси ТЭНа с УДА в радиальном направлении. Для крупнокристаллического ТЭНа и УДА работают те же механизмы, что и при воздействии трением ударного характера. Слабая зависимость инициирующего давления от содержания УДА для композиций мелкокристаллического ТЭНа и УДА, вероятно, связана с особенностями истечения мелкодисперсной среды в радиальный зазор, образующийся при разрушении оболочки. Этот вопрос требует дополнительных исследований.

Чувствительность к действию электрической искры изучалась с помощью методики, заключающейся в построении зависимости частоты взрывов, испытываемой композиции от подводимой к разрядному промежутку энергии.

В табл. 7 и 8 представлены результаты экспериментов для композиций крупнокристаллического ТЭНа и УДА и мелкокристаллического ТЭНа и УДА соответственно.

Таблица 7

Чувствительность к электрической искре композиций из крупнокристаллического ТЭНа и УДА

Массовая доля УДА, %	Энергия воспламенения 1 % проб ($E_{1\%}$), $\times 10^{-3}$ Дж	Энергия воспламенения 50 % проб ($E_{50\%}$), $\times 10^{-3}$ Дж
0	36,4	220,76
2	1,20	2,31
5	1,06	1,80
10	3,83	7,16
15	2,69	3,57
25	2,56	12,24
50	17,50	104,72
75	22,00	75,05

Таблица 8

Чувствительность к электрической искре композиций из мелкокристаллического ТЭНа и УДА

Массовая доля УДА, %	Энергия воспламенения 1 % проб ($E_{1\%}$), $\times 10^{-3}$ Дж	Энергия воспламенения 50 % проб ($E_{50\%}$), $\times 10^{-3}$ Дж
0	41,62	91,48
2	19,86	65,39
5	3,62	7,29
10	4,42	8,26
15	1,02	5,07
25	2,99	10,96
50	0,90	5,28
75	25,52	36,60

При воздействии электрического разряда температура в очень малой по размерам зоне превышает 10000 К, что приводит к полной реализации дополнительного энерговыделения в ней за счет присутствующего УДА. Это объясняет сенсibiliзирующее действие уже небольшого количества УДА (2 % и более). Некоторое снижение чувствительности при высоких концентрациях УДА объясняется тем, что вокруг частиц ТЭНа образуется слой УДА и значительное количество введенной энергии тратится на его нагрев.

Проведенные исследования показали, что добавка УДА к крупнокристаллическому и мелкокристаллическому ТЭНу является химически активной сенсibiliзирующей, а при больших массовых долях УДА – флегматизирующей добавкой и существенно меняет чувствительность взрывчатых композиций к механическим воздействиям и электрической искре.

Начиная с 2 % УДА, с увеличением концентрации УДА чувствительность композиций практически ко всем видам воздействий возрастает, достигает своего максимума и затем уменьшается. Все композиции с содержанием УДА от 2 до 50 % очень опасны. Возникающий очаг реакции приводит к полному взрывному превращению испытуемой навески, сопровождающемуся сильным звуковым эффектом и ярким свечением. Наиболее высокую чувствительность имеют композиции с концентрациями УДА от 10 до 25 %. При концентрации УДА более 50 % чувствительность композиций к удару резко падает. При содержании в композиции 75 % УДА чувствительность снижается до уровня тетрила.

Список литературы

1. Вуд В. А. Горение металлов в быстрогорящих топливах. Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. М.: ИЛ, 1963.
2. Селезенев А. А., Лашков В. Н., Лобанов В. Н., Игнатов О. Л. и др. Влияние компонентов Al/AlH_3 и Mg/MgH_2 на детонационные параметры смесевых ВВ // Материалы междунар. симпозиума по детонации, Сан-Диего, 11–16 августа 2002 г.
3. Гоголя М. Ф., Бражников М. А., Долгобородов А. Ю., Махов М. Н. Структура алюминизированных ВВ и ее влияние на детонационные параметры // Тр. междунар. конф. III Харитоновские тематические научные чтения. Экстремальное состояние вещества. Детонация. Ударные волны. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2001. С. 20–25.
4. Щетинин В. Г., Лейпунский И. О., Жигач А. Н. и др. Влияние структуры и физико-химических свойств поверхности алюминия на чувствительность взрывчатых композиций // Там же. С. 30–34.
5. Мальцев В. М. и др. Основные характеристики горения. Л.: Химия, 1977.
6. Беляев А. Ф., Похил П. Ф. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
7. Щетинин В. Г. Оценка механической чувствительности твердых взрывчатых веществ по методу разрушающейся оболочки // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 5. С. 118–121.

Susceptibility of Compositions Made of Ultra-Dispersed Aluminum and TEN to Mechanic and Electric-Discharge Effects

O. L. Ignatov, V. N. Lashkov, A. N. Shestakov

The report deals with experimental study of the effect, the powdered ultra-dispersed aluminum (UDA) with characteristic particle dimensions $\sim 0,15 \mu\text{m}$, as it is doped to differently dispersed TEN, produce on susceptibility against mechanic stresses and electric discharge, resulting from gap breakdown (electric spark), in which the explosive composition is found. The properties of compositions containing from 2 to 75 % wt aluminum were studied.