

К. К. АНДРЕЕВ и В. П. МАСЛОВ

О ДЕЙСТВИИ ГАЗОВОГО ВЗРЫВА НА ТВЕРДЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 28 VI 1939)

Согласно представлениям, развивавшимся одним из нас совместно с Ю. Б. Харитоном⁽¹⁾, для возникновения детонации необходимо образование некоторой локализации в пространстве и во времени начальных центров цепной реакции детонации. При этом условии за счет взаимодействия соседних цепей, образующих локализацию, вероятность продолжения цепи возрастает до единицы, конечные цепи превращаются в бесконечные, и реакция становится самораспространяющейся⁽¹⁾.

Очевидно, что для того, чтобы вероятность возникновения детонации при воздействии какого-либо агента на поверхность взрывчатого вещества была равна единице, поверхностная плотность создаваемых им центров реакции должна быть выше некоторого критического значения.

Исходя из таких представлений, можно было бы допустить, что даже действие частиц с относительно весьма большим запасом энергии, несомненно могущих создавать начальные центры цепи, не будет вызывать взрыва, если концентрация указанных частиц мала.

Одну из возможностей реализации этого случая представляет действие газового взрыва на твердые или жидкие взрывчатые вещества.

Рассмотрим в качестве примера соотношения, имеющие место при действии взрыва водородно-кислородного гремучего газа на какое-либо твердое или жидкое взрывчатое вещество, например, на нитроглицерин.

¹ Исходным положением при формулировке этого условия была невозможность бесконечных ординарных цепей в взрывчатых веществах. Однако предполагалось существование конечных цепей не слишком малой длины. На основе этого допущения была в частности сделана оценка минимального числа центров, образующих локализацию, ведущую к детонации (loc. cit., стр. 800). Повидимому, однако, можно представить образование бесконечно распространяющейся локализации и в том случае, если ординарные цепи во взрывчатом веществе очень коротки или даже совсем отсутствуют.

В самом деле, для взрывчатых соединений при распаде одной молекулы образуется несколько частиц продуктов реакции, несущих большую энергию (20—30 Кал), но, по крайней мере для вторичных взрывчатых веществ, значительно меньшую энергии активации. При распаде одной молекулы вероятность того, что на соседнюю молекулу попадут 2 или 3 частицы продуктов реакции, суммарная энергия которых была бы достаточна для активации, мала, и цепи не возникает. Напротив, при образовании локализации на каждую соседнюю частицу приходится не одна, а несколько частиц продуктов реакции, энергия которых значительно больше энергии активации, что ведет к образованию бесконечной цепи, специфичной для детонации и отсутствующей при других формах распада.

Энергия, выделяющаяся при взрыве стехиометрической смеси водорода с кислородом на один моль продуктов реакции гораздо больше, чем при взрыве, например, пироксилина № 2. Таким образом, возможность активации молекул нитроглицерина при действии взрыва гремучего газа (в расчете на одну частицу продуктов взрыва) гораздо больше, чем при действии взрыва пироксилина № 2, вызывающего, как известно, даже при малых плотностях заряжания взрыв нитроглицерина.

Чтобы оценить порядок этого различия, допустим, для возможности расчета, поскольку реальный закон распределения энергии (в значительной части представляющей энергию направленного движения частиц) между продуктами реакции неизвестен, что в обоих случаях это распределение подчиняется максвелл-больцмановскому закону. Тогда, если принять энергию активации нитроглицерина равной 50000 кал, вероятность активации будет в случае гремучего газа (при начальном давлении 15 ат и температуре взрыва 4020° К) в:

$$1 - \frac{50\,000}{R \cdot 4\,020} : 1 - \frac{50\,000}{R \cdot 2\,830} \approx 14$$

раз больше, чем в случае пироксилина № 2 (темп. взрыва 2830° К)⁽¹⁾.

Каково будет абсолютное число молекул, попадающих на поверхность нитроглицерина и способных вызвать активацию его молекул, подсчитать при наших знаниях о микромеханизме детонационной волны затруднительно. Вряд ли будет, однако, большой ошибкой утверждать, что порядок отношения концентраций этих частиц при взрыве твердого взрывчатого вещества и газа будет соответствовать порядку отношения их плотностей, т. е. будет при твердом взрыве в 0.2—1·10³ раз больше, чем при газовом взрыве. Если учесть оба обстоятельства: большую вероятность активации продуктами взрыва гремучего газа и меньшую их концентрацию, то в итоге общая вероятность активации на единицу площади поверхности взрывчатого вещества оказывается для газового взрыва в 15—70 раз меньше. В соответствии с этим является вполне возможным, что газовый взрыв не будет вызывать взрыва твердого взрывчатого вещества. С другой стороны, из этих же соображений вытекает, что при повышении плотности (давления) газовой смеси она должна, начиная с некоторого значения этой плотности, взрывать твердое вещество. При этом приведенные выше расчеты показывают, что для водородно-кислородного газа эта способность должна наблюдаться, уже начиная, примерно, с 15 атм.

Были проведены две серии опытов: первая при атмосферном и более низких давлениях, вторая при повышенных давлениях.

В опытах первой серии стеклянная трубка диаметром 25 мм и длиной около 1.5 м наполнялась после эвакуации при помощи масляного насоса гремучим газом. Через отросток трубки был введен кристалл азид свинца весом 15—20 мг; при пережигании тонкой проволоочки, находившейся в контакте с ним, азид свинца взрывал, вызывая в свою очередь взрыв гремучего газа. На расстоянии около 1 м в середине трубки помещалось на полоске железа небольшое количество взрывчатого вещества в виде застывшей капли или большого кристалла. Взрыв фотографировался; помимо этого результаты его устанавливались по состоянию полоски, на которой было укреплено взрывчатое вещество. Исследованию подверглись пикриновая кислота, тетрил и пентаэритриттетранитрат. Ни одно из этих веществ под действием взрыва гремучего газа при начальном давлении в 1 атм не взорвалось и не загорелось⁽²⁾. Взрыва не наблюдалось даже

⁽¹⁾ При расчете приняты в обоих случаях теплоемкости газов по Льюису и Эльбе.

⁽²⁾ При несколько другой методике и также с отрицательным результатом был испытан жидкий и твердый (стабильный, мелкокристаллический) нитроглицерин.

тогда, когда тетрил и пентаэритриттетранитрат находились при повышенной температуре (100°), что, как известно, вообще значительно увеличивает чувствительность взрывчатого вещества. Опыты с азидом свинца в качестве «пассивного» заряда дали взрыв как при давлении гремучего газа, равном 1 атм, так и при 400 и 210 мм.

При опытах второй серии газовая смесь (электролитический гремучий газ или газ, полученный смешением кислорода и водорода; $O_2=33.5\%$; $H_2=64\%$; примеси— 2.5%) находилась в стальной трубке внутренним диаметром 38 мм и длиной 1 м (предварительная эвакуация до 10 мм остаточного давления). Взрыв газа возбуждался, как и в первом случае, кристаллом азида. Пассивный заряд (0.35 г) помещался в противоположном конце трубки на расстоянии 90 см от точки иницирования газа в железной или медной трубочке ($d=7$ мм, $s=0.45$ мм) вровень с ее краями (нижняя часть трубочки была заполнена мастикой или гипсом). Опыты были проведены с гремучим студнем, пентаэритриттетранитратом и пикриновой кислотой. Опыты с гремучим студнем (93 : 7) показали, что при атмосферном давлении он не взрывает и не загорается. При больших давлениях (5 атм, 10 атм) имеет место сгорание, не сопровождающееся деформацией трубочки. При $p=15$ и выше (до 40) атмосфер гремучий студень взрывает, причем верхняя часть трубки, содержащая взрывчатое вещество, разрывается на куски. Чтобы подтвердить, что этот разрыв вызывается взрывом взрывчатого вещества, а не сгоранием под большим давлением и высокой температурой, гремучий студень был заменен нитроглицериновым порошком (два опыта; 0.35 г и 0.7 г, $p=20$ атм); деформация трубки отсутствовала, несмотря на повышенное давление и увеличенный заряд.

При опытах с литым пентаэритриттетранитратом при 6 и 10 атм не наблюдалось ни сгорания, ни взрыва. При 15 атм происходит сгорание, при 20 атм—взрыв. Порошкообразный пентаэритриттетранитрат ($\Delta=1$) дал взрыв уже при 10 и 15 атм. Пикриновая кислота при 20 и 24 атм сгорает, при 30 атм наблюдается взрыв.

Таким образом, опыты со вторичными взрывчатыми веществами подтверждают выводы приведенных выше расчетов, и следовательно гипотезу, положенную в их основание¹. Не противоречит этой гипотезе и поведение азид свинца. С одной стороны, ввиду меньшей энергии активации число начальных центров цепей на поверхности азид будет значительно больше. С другой стороны, как уже ранее было показано², для азид свинца, как и вообще для иницирующих взрывчатых веществ, следует допустить значительно большую длину цепи, чем для вторичных взрывчатых веществ. Естественно поэтому, что взаимодействие цепей в этом случае будет возможно уже при значительно меньшей концентрации начальных центров на поверхности, чем для вторичных взрывчатых веществ.

Не исключена возможность, что при изученных условиях в случае азид свинца развитие цепей вызывает соответствующее повышение температуры, приводящее к термическому возникновению детонации.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
1 VIII 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Trans. Far. Soc., 31, 797 (1935). ² К. К. Андреев, Sow. Phys., 4, 120 (1933).

¹ Возможно, конечно, допустить, что действие газового взрыва в условиях наших опытов сводится к быстрому и сильному разогреву взрывчатого вещества, ведущему к его детонации. Однако, если принять это допущение и для вторичных взрывчатых веществ, то представляется затруднительным объяснение того факта, что при опытах интенсивного зажигания в закрытых железных трубах высокопроцентных динамитов и пикриновой кислоты детонации не возникало.