

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. Ф. БЕЛЯЕВ

**ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДЕТОНАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ПОД
ДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛОВОГО ИМПУЛЬСА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 XII 1937)

На практике очень часто приходится встречаться с воздействием на взрывчатое вещество той или иной формы теплового импульса. В частности, как показано Ю. Б. Харитоновым, при ударе как по жидкому, так и по твердому взрывчатому веществу, в последнем должны возникать местные разогревы, ограниченные ничтожными объемами (несколько кубических микронов), но обладающие температурой, намного превышающей температуру вспышки, и есть основания связывать возникновение детонации при ударе с появлением этих местных разогревов. Задачей настоящей работы являлось установить хотя бы самые общие закономерности теплового инициирования в том случае, когда тепловой импульс сообщается объемам взрывчатого вещества порядка нескольких кубических микронов за очень короткое время (10^{-3} — 10^{-4} сек.). В качестве источника теплового импульса использовались платиновые проволоки диаметром 2 и 5 μ , длиной 3 мм, которые помещались внутри взрывчатого вещества. Проволока накаливалась электрическим током, получающимся при замыкании на нее заряженного конденсатора, и регистрировалось наличие или отсутствие детонации. Общая продолжительность теплового импульса не превышала 10^{-4} сек. Максимальная температура проволоки вычислялась, исходя из предположения, что процесс нагрева проволоки идет адиабатически и вся энергия конденсатора в момент разряда выделяется в проволоке. В качестве объекта изучения служили жидкие взрывчатые вещества—хлористый азот и тринитроглицерин.

Результаты опытов

Хлористый азот			
1) $d = 5 \mu$;	$C = 10^{-5}$ F;	$E = 120$ V;	$W = 1.7 \cdot 10^{-2}$ кал
2) $d = 5 \mu$;	$C = 5 \cdot 10^{-7}$ F;	$E = 200$ V;	$W = 2.4 \cdot 10^{-3}$ кал
3) $d = 2 \mu$;	$C = 5 \cdot 10^{-7}$ F;	$E = 50$ V;	$W = 1.5 \cdot 10^{-4}$ кал
4) $d = 2 \mu$;	$C = 10^{-9}$ F;	$E = 500$ V;	$W = 3 \cdot 10^{-5}$ кал

где d —диаметр проволоки, C —емкость конденсатора, E —минимальное напряжение на зажимах конденсатора, при котором возникает детонация,

W —минимальная энергия, необходимая для возникновения детонации ($W = 0.24 \frac{CE^2}{2}$).

Из этих данных видно, что как при уменьшении диаметра проволоки, так и при уменьшении времени разряда (уменьшение емкости) минимальная энергия, необходимая для развития детонации, снижается. Самая минимальная энергия $3 \cdot 10^{-5}$ кал соответствует «теоретическому» разогреву проволоки до 5000° , т. е. фактически имеет место плавление, а возможно и испарение платиновой проволоки.

В случае тринитроглицерина мы дошли до напряжения $40\,000$ В при емкости $5 \cdot 10^{-7}$ Ф, что соответствует общей энергии порядка 100 кал. При разряде такой мощности проволока толщиной 0.1 мм в течение 10^{-5} — 10^{-6} сек. обращается в пар с температурой около $20\,000^\circ$. Однако даже под действием такого сверхмощного теплового импульса тринитроглицерин не детонировал и не вспыхивал. Этот результат показывает, или что вообще неверна вся гипотеза развития детонации при ударе от местных разогревов или что условия теплового инициирования при нашей методике не были идентичными тем, которые имеют место при ударе по взрывчатому веществу.

Анализ явлений, происходящих при тепловом инициировании, показал, что в наших условиях имелась возможность поглощения подводимой энергии путем испарения. Для большинства вторичных взрывчатых веществ энергия активации больше энергии испарения, в результате чего число испаряющихся молекул может намного превышать число реагирующих. Правда, испарение может происходить только с поверхности, в то время как реакция идет по всему объему, однако при поджигании взрывчатого вещества пламенем, раскаленным телом и т. д. энергия подается поверхностному слою, что благоприятствует уходу этой энергии на испарение. Подсчет показывает, что для мономолекулярного поверхностного слоя тринитроглицерина при 160° число испаряющихся молекул примерно в 10^6 раз больше числа реагирующих в этом же слое. Таким образом в благоприятных случаях испарение может поглотить как энергию, подводимую извне, так и развивающуюся вследствие реакции. Далее, очевидно, что как только температура в точке местного разогрева, вызванного проволокой, поднимется выше температуры кипения данного взрывчатого вещества, испарение начнет происходить уже в объеме и не допустит дальнейшего разогрева.

В дальнейшем тепловое инициирование проводилось при статическом давлении 100 атм. Повышение давления должно очевидно сильно ухудшить условия испарения (вернее диффузию—уход испарившихся молекул) и в частности повысить температуру кипения.

Результаты опытов при давлении 100 атм

Хлористый азот			
$d = 2 \mu$;	$C = 5 \cdot 10^{-7}$ Ф;	$E = 12$ В;	$W = 9 \cdot 10^{-6}$ кал
$d = 2 \mu$;	$C = 10^{-9}$ Ф;	$E = 160$ В;	$W = 3 \cdot 10^{-6}$ кал
$d = 2 \mu$;	$C = 5 \cdot 10^{-11}$ Ф;	$E = 400$ В;	$W = 9.6 \cdot 10^{-7}$ кал

Таким образом при той же емкости минимальная энергия уменьшается по сравнению с атмосферным давлением примерно в 10 раз, и тепловой импульс, содержащий $9.6 \cdot 10^{-7}$ кал, сообщаемый проволокой толщиной 2μ при давлении 100 атм, вызывает детонацию хлористого азота. При этом максимальная температура проволоки 170° и общая продолжительность теплового воздействия не превышает 10^{-4} сек.

В случае тринитроглицерина при $C=5 \cdot 10^{-7}$ F и $E=4000$ V из 7 проведенных опытов один дал безусловную детонацию. Отметим теперь, что в момент удара по взрывчатому веществу в последнем развиваются весьма высокие давления. При той минимальной энергии удара, которая необходима для развития детонации в хлористом азоте, это давление порядка 200—300 атм, а в тринитроглицерине свыше 10 000 атм. Отсюда видно, что условия при тепловом инициировании хлористого азота при давлении 100 атм идентичны тем, какие имеют место при ударе по хлористому азоту. Для нитроглицерина это давление недостаточно. Итак, детонация может развиваться из ничтожных (по объему и продолжительности) местных разогревов в том случае, если эти разогревы имеют место при достаточно высоком давлении. Это условие как раз удовлетворяется в случае удара по взрывчатому веществу.

Общие замечания о влиянии испарения на развитие детонации взрывчатых веществ. Результаты работы приводят к заключению, что испарение, поглощая значительные количества энергии, затрудняет развитие детонации в летучих взрывчатых веществах. Большинство инициирующих взрывчатых веществ, даже вблизи температуры вспышки, является веществами твердыми с ничтожной летучестью. Конечно та легкость, с которой эти вещества приходят к детонации, объясняется в первую очередь их химическими особенностями, но возникновение детонации в этих веществах облегчается также отсутствием потери энергии на испарение. Напротив, большинство вторичных взрывчатых веществ вблизи температуры вспышки является жидкостями, притом весьма летучими.

Уже указывалось, что при поджигании летучего взрывчатого вещества все подводимое тепло должно уходить на испарение. Пары взрывчатого вещества, находясь в контакте с источником тепла, прогреются и вспыхнут, теплота их горения вызовет испарение новых порций вещества и т. д. Таким образом горение не сможет проникнуть в конденсированную фазу, и мы приходим к гипотезе, что медленное горение взрывчатых веществ должно происходить в газовой фазе. Процессу горения предшествует процесс испарения, и зона горения отъединена от вещества, находящегося в конденсированной фазе, своеобразным барьером, поглощающим энергию. Большинство взрывчатых веществ, обладающих заметной летучестью, обладает также способностью к медленному горению. Естественно предположить, что в случае веществ типа азидов свинца или ацетиленистого серебра, обладающих ничтожной летучестью, горение начинается в конденсированной фазе и, будучи процессом неустойчивым, почти мгновенно переходит в детонацию. Можно показать, что если горение действительно происходит в газовой фазе, то при установившемся режиме горения между областью горения и веществом в конденсированной фазе должна существовать темная сравнительно холодная зона—зона прогрева и подготовки паров к горению, которая должна увеличиваться при уменьшении давления. Эта зона была обнаружена при горении нитроглицероля при давлении 20—30 мм рт. ст. При этом давлении она была равна 1—2 мм.

Переход медленного горения в детонацию с точки зрения, развитой выше, можно трактовать как переход горения из фазы газовой в фазу конденсированную, что немедленно приводит к детонации. Очевидно такой переход должен облегчаться с увеличением давления, так как при этом ухудшается испарение.

Коротко резюмируя результаты работы, следует отметить, что в случае летучих взрывчатых веществ наряду с химическими факторами, играющими основную роль в процессе развития детонации, значительную роль

играет также испарение, которое при благоприятных условиях может изменить весь характер химического процесса, в частности затормозить развитие детонации и привести к тому, что медленное горение от начала до конца будет происходить в газовой фазе.

Институт химической физики.
Ленинград.

Поступило
19 XII 1937