

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Н. РЯБИНИН

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 22 III 1947)

В современных представлениях о механизме детонации конденсированных взрывчатых веществ нет еще ясной, твердо установленной точки зрения на влияние сверхвысокого давления на скорость реакции разложения ВВ, протекающей в конденсированной фазе.

Многие авторы ⁽¹⁾ считают, что сверхвысокие давления, получающиеся во взрывчатом веществе при детонации, непосредственно способствуют процессу разложения ВВ, делая возможным протекание химической реакции разложения ВВ со столь большими скоростями. Однако прямых доказательств справедливости такой точки зрения до сих пор не было. Выяснение этого вопроса весьма существенно для теории детонации конденсированных ВВ, так как должно дать более точные представления о механизме процесса.

В предыдущей работе ⁽²⁾ мы установили, что реакция термического разложения азида бария тормозится давлением; скорость разложения при увеличении давления с 1 до 45 000 кг/см² уменьшается в 58 раз. Поэтому, естественно, возник вопрос, является ли исключением наблюдаемый эффект подавления реакции разложения давлением или он присущ многим ВВ.

В данной работе мы хотели выяснить для ряда типичных ВВ, как влияет сверхвысокое давление на скорость термического разложения, идущего в конденсированной фазе. Исследованию были подвергнуты азид свинца, гремучая ртуть, тринитрорезорцинат свинца, нитропентаэритрит.

Методика проведения опытов была почти такой же, как в работе ⁽²⁾. Взрывчатое вещество при сверхвысоком давлении сжималось в тонкую таблетку между двумя твердыми поверхностями пуансона и наковальни, которые помещались в электрическую печку, служившую для них одновременно в качестве направляющей.

О температуре таблетки ВВ судили по температуре наковальни, которая измерялась медь-константановой термопарой, расположенной внутри опорного цилиндра наковальни. Все это устройство сдавливалось в гидравлическом прессе. Давление, получавшееся в таблетке ВВ, зависело от площади выступа пуансона и силы сжатия.

Опыты производились при сверхвысоком давлении и для сравнения при атмосферном давлении. При опытах под атмосферным давлением, для обеспечения одинаковых с опытами под давлением начальных условий, исследуемая таблетка ВВ всегда подвергалась предварительному обжатию также до сверхвысокого давления.

Опыты производились при различных температурах нагрева, продолжительность опыта во всех случаях была 3 минуты. При каж-

дом опыте определялось, происходило ли при данном давлении и температуре разложение таблетки ВВ, для чего после того, как температура таблетки ВВ уменьшалась до комнатной и затем давление в ней снижалось до атмосферного, таблетку бросали в металлический тигель, нагретый несколько выше температуры вспышки исследуемого ВВ. При этом, если при опыте таблетка не разложилась, то в тигле она давала вспышку, сопровождавшуюся огнем и звуком.

Таким образом, проводя опыты под атмосферным и сверхвысоким

Таблица 1

Вещество	При атмосферном давлении °С		При сверхвысоком давлении °С		$\Delta T = T_p - T_1$ °С		n°	n^+	ρ , тысяч кг/см ³
	T_1°	T_1^+	T_p°	T_p^+	ΔT°	ΔT^+			
Тринитрорезорцинат свинца	270	276	243	254	-27	-22	7,0	4,6	25—33
Гремучая ртуть	147	155	128	161	-19	+6	5,8	0,60	25—33
Азид свинца	314	319	314	331	0	+12	1	0,45	21—31
Нитропентаэритрит	186	190	220	227	+34	+37	0,05	0,04	24—30
Азид бария		163		233		+65		0,02	27
									из среднего значения по кривой

давлением при различных температурах, мы смогли определить для одинаковых скоростей разложения температуры, при которых началось заметное разложение, и температуры, при которых разложение таблетки полностью заканчивалось.

Результаты опытов сведены в табл. 1. В ней также приведены результаты, полученные в предыдущей работе с азидом бария. Опыты, в которых за 3 мин. таблетка только начинала разлагаться, обозначены знаком \circ , а те, в которых происходило полное ее разложение, обозначены знаком $+$.

Из данных результатов следует, что для получения одинаковой скорости температура разложения под давлением должна быть смещена на ΔT против температуры под атмосферным давлением. Отрицательный знак перед ΔT означает, что для получения заданной скорости разложения под давлением требуется меньшая температура на ΔT , а это значит, что скорость разложения под действием давления увеличивается; положительный знак означает соответственно уменьшение скорости под давлением. По полученным изменениям температуры подсчитаны отношения средней скорости разложения под давлением к средней скорости разложения под атмосферным давлением, $n = w_p/w_1$ при T_p .

Отметим, что данные опыты были проведены с небольшой точностью измерения как давления сжатия, так и температуры разложения таблетки ВВ и носили предварительный, скорее качественный, чем количественный, характер. Поэтому приведенные здесь числовые данные не претендуют на точность. Интерес их заключается в том, что они дают знак и порядок величины эффекта изменения скорости разложения ВВ под давлением.

Из результатов опытов следует, что сверхвысокое давление влияет на скорость термического разложения ВВ, однако это влияние невелико. У изученных ВВ отношение скорости разложения под сверхвысоким давлением к скорости разложения при атмосферном давлении имеет значение от 7 до 0,02. Знак изменения скорости под давлением у различных ВВ различен. У тринитрорезорцината свинца скорость разложения под давлением увеличивается, у гремучей ртути скорость

в начале разложения под давлением увеличивается, а в конце разложения уменьшается. У азида свинца, нитропентаэритрита и азида бария скорость разложения под давлением уменьшается.

Эти данные свидетельствуют об отсутствии значительного ускоряющего действия сверхвысокого давления на скорость термического разложения ВВ, протекающего в конденсированной фазе. В большинстве случаев оно даже вызывает замедление процесса разложения.

Таким образом, если при детонации механизм разложения ВВ в конденсированной фазе такой же, как при медленном термическом разложении — а в настоящее время отсутствуют указания на различия в механизме протекания разложения в том и другом случае, — то из полученных результатов следует, что нет никаких оснований считать правильными упомянутые выше представления о существенном ускоряющем действии сверхвысокого давления во фронте детонационной волны на скорость разложения ВВ в конденсированной фазе. Конечно, роль давления в процессе разложения ВВ при детонации очень велика, но оно оказывает вспомогательное, а не непосредственное действие. Основным фактором, непосредственно влияющим на скорость разложения ВВ при детонации, вероятно, является наличие высокой температуры в зоне реакции, получающейся от нагрева горячими газообразными продуктами реакции (повышение давления в данном случае увеличивает интенсивность теплопередачи), а также нагрева ВВ в результате быстрого адиабатического сжатия в ударной волне до сверхвысокого давления.

Термическое разложение всех указанных ВВ может быть во времени разбито на 2 периода: I — период индукции, период накопления активных центров, необходимых для развития следующего II периода — ускорения реакции, имеющего всегда автокаталитический характер. Очевидно, высокое давление может влиять на скорость реакции обоих периодов. Это влияние может быть различным для обоих периодов, в результате чего эффект давления на скорость разложения может быть также различным.

Теория промежуточного состояния ⁽³⁾ дает указания на то, в каком направлении должен изменяться процесс под действием давления в зависимости от изменения объема при переходе вещества от начального к промежуточному состоянию.

Если реакция разложения ВВ во время периода индукции происходит по мономолекулярному закону, то можно ожидать, что объем вещества в промежуточном состоянии больше объема в исходном состоянии и при увеличении давления равновесие между веществом, находящимся в исходном и промежуточном состоянии, согласно принципу Ле Шателье, сдвинется в сторону более высоких температур и, следовательно, при заданной температуре скорость процесса уменьшится.

Однако большинство ВВ обладают сложной структурой, и реакция их разложения протекает в несколько стадий, первая из которых является мономолекулярной, а дальнейшие могут быть и бимолекулярными. В случае сложной реакции скорость ее определяется не обязательно первой стадией (мономолекулярной), а стадией, имеющей наименьшую скорость. Это может быть и бимолекулярная стадия, при которой скорость под давлением может как уменьшаться, так и увеличиваться в зависимости от того, будет ли увеличиваться или уменьшаться объем вещества при переходе в промежуточное состояние.

Второй период реакции разложения ВВ обычно протекает по бимолекулярному автокаталитическому закону, и поскольку конечный объем продуктов разложения всегда больше объема исходного вещества, можно ожидать, что в промежуточном состоянии реагирующая система будет иметь объем также больше исходного, а следовательно, под

давлением скорость этого периода должна уменьшаться, хотя в принципе не исключен (но, повидимому, для ВВ маловероятен) и обратный случай.

Из изложенного видно, что при разложении ВВ под давлением возможны несколько характерных типов разложения в зависимости от того, как давление влияет на оба периода.

Так как скорость I периода может как увеличиваться, так и уменьшаться под давлением, а скорость II периода, повидимому, может только уменьшаться, то можно полагать, что скорость полного разложения ВВ будет под давлением в большинстве случаев уменьшаться. Что касается начала разложения, то здесь возможно как увеличение, так и уменьшение скорости с давлением.

Исходя из этих представлений, можно понять полученные нами экспериментальные результаты, показывающие, в какую сторону и насколько изменяется скорость начала и конца разложения под давлением — в зависимости от того, как на данной стадии разложения изменяется объем вещества при переходе в промежуточное состояние.

Можно думать, что у большинства ВВ разложение замедляется давлением. Дальнейшие опыты покажут, справедливо ли это предположение.

В заключение выражаю благодарность члену-корреспонденту АН СССР Ю. Б. Харитону и В. В. Воеводскому за интерес к работе и ценные дискуссии.

Институт химической физики
Академии Наук СССР

Поступило
22 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Taylor and A. Weale, Proc. Roy. Soc., 138 A, 92 (1932); A. Schmidt, Z. f. ges. Schiess- und Sprengstoffwesen, 30, 12 (1935); R. K. Leroy, J. Franklin Inst., 230, 75, 207 (1940). ² Ю. Н. Рябинин, ЖФХ, 20, 11 (1946). ³ M. G. Evans and M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 31, 875 (1935); 32, 1333 (1936).