
**ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ
И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ**

УДК 534.222.2

ЗАВИСИМОСТЬ ДЕТОНАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ ДЕФЕКТНОСТИ КРИСТАЛЛОВ ВЗРЫВЧАТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

© 2021 г. В. М. Бельский^{1*}, Д. В. Мильченко¹, А. Л. Михайлов¹¹Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский
Институт экспериментальной физики, Саров, Россия

*E-mail: postmaster@ifv.vniief.ru

Поступила в редакцию 01.10.2020;

после доработки 01.10.2020;

принята в печать 20.10.2020

Проведен анализ связи между структурными особенностями кристаллов взрывчатых веществ (ВВ) и их детонационной способностью. Показано, что внутренние дефекты в кристаллах ВВ могут оказывать преобладающее влияние на величину критического диаметра детонации. Предложен ряд технологических способов управления дефектностью кристаллов ВВ и тем самым величиной критического диаметра детонации (или толщины детонирующего слоя). Наиболее предпочтительным для создания малогабаритных устройств взрывной логики и автоматики является способ термовакуумной перекристаллизации ВВ, обеспечивающий существенное снижение критического диаметра детонации при сохранении термостабильности и чувствительности к механическим воздействиям на уровне ВВ заводского изготовления.

Ключевые слова: кристаллическая структура, взрывчатые вещества, структурные дефекты, детонационная способность, термовакуумная перекристаллизация ВВ.

DOI: 10.31857/S0207401X2104004X

ВВЕДЕНИЕ

Для того чтобы иметь возможность целенаправленно разрабатывать взрывчатые вещества (ВВ) с заданной детонационной способностью (критический диаметр заряда, толщина детонирующего слоя), необходимы физически обоснованные представления о факторах, обуславливающих указанные размеры. В соответствии с изложенным в работах [1–3] критический диаметр заряда ВВ, допускающего стационарное распространение детонации, определяется по формуле

$$d_{кр} = \frac{4Uc^2 \cos \varphi_{ст}}{Q_{pv} \Gamma N(P, T) u(P, T)},$$

где U – массовая скорость во фронте детонационной волны; c – скорость звука в ударно-сжатом ВВ; $\varphi_{ст}$ – угол наклона детонационного фронта к плоскости заряда, обеспечивающий стационарность ударного фронта; Q_{pv} – тепловой эффект разложения ВВ при постоянных давлении и объеме; Γ – параметр Грюнайзена; N – концентрация очагов разложения, зависящая от давления P и температуры T ударно-сжатого ВВ; $u(P, T)$ – начальная скорость горения индивидуального очага; $W_{нач} = N(P, T)$; $u(P, T)$ – начальная скорость разложения ВВ.

Отсюда следует, что, вообще говоря, влиять на критические размеры детонации ВВ можно путем изменения теплового эффекта разложения ВВ (традиционный путь), концентрации очагов в единице объема, $N(P, T)$, скорости роста (горения) индивидуального очага. При прочих равных условиях для двух образцов ВВ одинаковой плотности большая начальная скорость разложения $W_{нач}$ будет наблюдаться для того образца, который содержит относительно большую концентрацию внутренних дефектов, способных при ударном сжатии стать эффективными очагами реакции разложения.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В технологическом процессе получения ВВ дефекты, которые могут стать эффективными очагами разложения в детонационной волне, образуются в частицах на макро- (поры, трещины), мезо- (дефекты роста, микропоры) и микроуровнях (дислокации). При этом на концентрацию дефектов могут существенно влиять форма и размер частиц (кристаллов). Чем менее правильной является граница кристаллов ВВ и чем более разветвлена их поверхность, тем больше межзеренных пор, выше

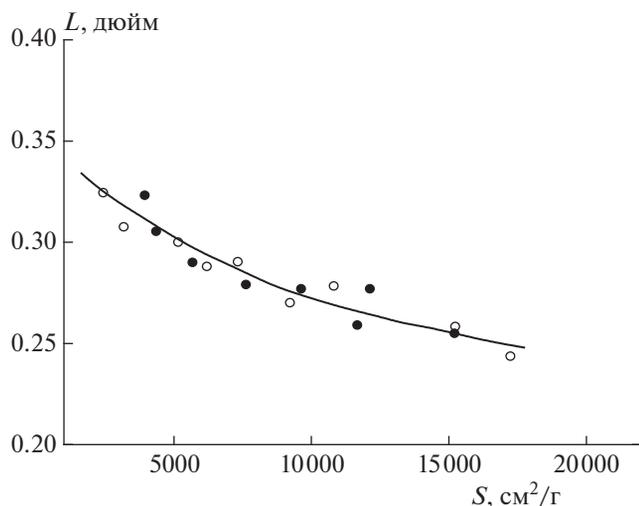


Рис. 1. Зависимость ударно-волновой чувствительности ТЭНа плотностью 0.95 г/см^3 от удельной поверхности его частиц (S); \circ , \bullet – ТЭН, перекристаллизованный из ацетона и механически измельченный соответственно.

$W_{\text{нач}}$ и меньше $d_{\text{кр}}$. Для смесевых ВВ важную роль играет наличие связующего, его адсорбция и распределение на кристаллах. Связующее, распределяясь по поверхности кристаллов ВВ, может полностью или частично заполнять те ее участки, которые в противном случае образовали бы межзеренную пору на границе частиц. Кроме того, связующее может дезактивировать открытые микротрещины или выходы дислокаций.

Из-за вклада связующего зависимость детонационной способности ВВ от дисперсности его частиц носит, как правило, различный характер для индивидуальных и смесевых ВВ. Для индивидуальных ВВ хорошо известной закономерностью является снижение критических размеров детонации (диаметр, толщина, сечение) с уменьшением средних размеров частиц (см., например, [4]). Однако для пластичных и эластичных смесевых ВВ такая прямая связь размеров частиц с критическими размерами детонации отсутствует. Так, для многих исследованных образцов пластичного ВВ на основе гексогена различных партий значения критического сечения детонации (для прутков прямоугольного сечения) изменялись от 1.6×3.0 до $3.2 \times 3.0 \text{ мм}^2$ без какой-либо систематической связи с величиной удельной поверхности, которая составляла от ≈ 700 до $\approx 1500 \text{ см}^2/\text{г}$. Образцы пластичного ВВ, приготовленные на основе перекристаллизованного высокодисперсного гексогена с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 4000\text{--}7000 \text{ см}^2/\text{г}$, не проявили тенденции к повышению детонационной способности.

В случае пластифицированного ТЭНа при увеличении удельной поверхности наполнителя с $600\text{--}1000$ до $3500\text{--}5000 \text{ см}^2/\text{г}$ критический диаметр детонации значительно снижается – с $1.0\text{--}1.2$ до $0.3\text{--}0.4 \text{ мм}$. Однако при дальнейшем росте дисперсности снижения критического диаметра не наблюдается. Более того, для порошкообразного ТЭНа без связующего [5] наблюдалось снижение ударно-волновой чувствительности (определявшейся методом “gap test” по толщине экрана L между активным и пассивным зарядами) при диспергировании ТЭНа от 2500 до $20000 \text{ см}^2/\text{г}$ (рис. 1).

Единая зависимость ударно-волновой чувствительности от дисперсности частиц как для механически измельченного, так и для перекристаллизованного ТЭНа свидетельствует об определяющем в данном случае влиянии внутренних дефектов в кристаллах на чувствительность ВВ. При осаждении кристаллов из раствора образование в них дефектов роста или захват газовых пузырьков становятся менее вероятными с уменьшением размера кристаллов. С другой стороны, и при механическом размоле кристаллов измельчение происходит преимущественно по наименее прочным участкам, т.е. как раз по изначально имевшимся дефектам, и число потенциальных очагов химической реакции (горячих точек) в ВВ снижается. В итоге в обоих случаях имеем снижение ударно-волновой чувствительности при повышении дисперсности.

Способом целенаправленного увеличения числа горячих точек в кристаллической структуре ВВ и тем самым уменьшения его критического диаметра является термовакуумная возгонка (сублимация) ВВ с последующим осаждением последнего на подложку [6]. При конденсации разреженного пара в твердое состояние, без промежуточного образования жидкой фазы, возможности “залечивания” флуктуаций роста сведены к минимуму. В результате растущий кристалл содержит значительное количество дефектов разного рода. В качестве примера на фотографии (рис. 2) приведены излом и тыльная сторона осажденного слоя сублимированного ТЭНа на подложке. На поверхности осажденного слоя сублимированного ТЭНа хорошо видны дефекты роста и поры микронного и субмикронного размеров. На рис. 3 представлена поверхность кристаллов штатного гексогена (а) и гексогена, перекристаллизованного термовакуумным способом (б) [7].

Кристалл гексогена, перекристаллизованного термовакуумным способом, представляет собой по сути сросшийся поликристаллит, состоящий из субмикронных структурных единиц. Многочисленные поверхности раздела также могут при ударно-волновом воздействии выполнять роль горячих точек или горячих плоскостей, значи-

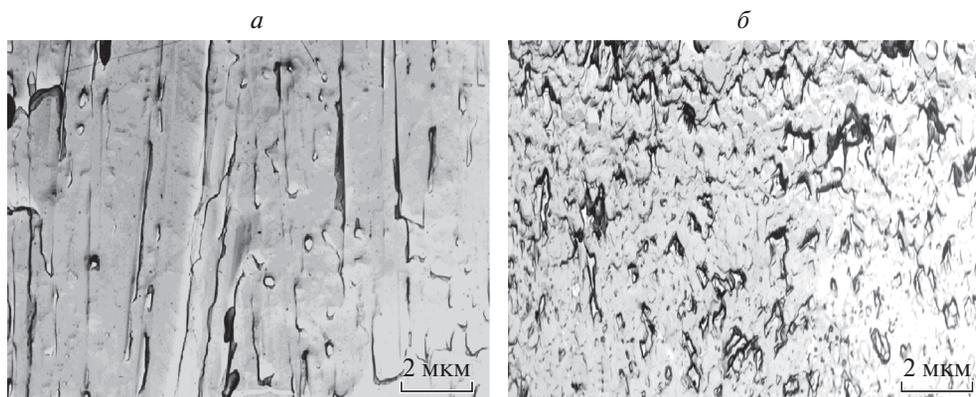


Рис. 2. Излом (а) и тыльная сторона (б) осажденного слоя сублимированного ТЭНа на подложке.

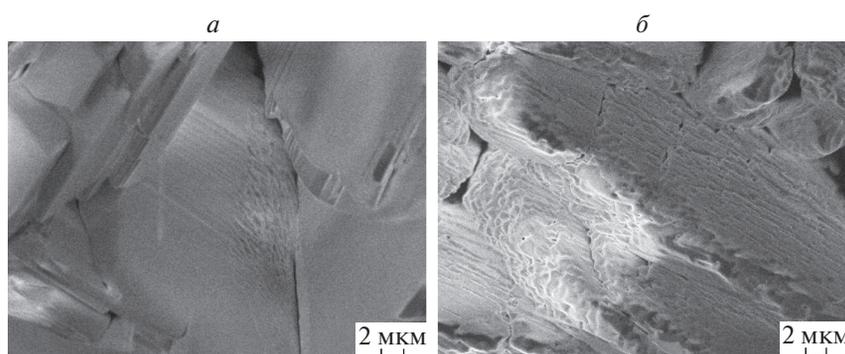


Рис. 3. Поверхность кристаллов штатного гексогена (а) и гексогена, перекристаллизованного термовакуумным способом (б). Увеличение оригинальных снимков – 3000×.

тельно повышая начальную скорость $W_{\text{нач}}$ разложения ВВ при ударно-волновом воздействии и, соответственно, снижая критическую толщину детонирующего слоя.

В табл. 1 сопоставлены данные о критической толщине детонирующего слоя в полуограниченных (на подложке) зарядах ВВ, полученных методом термовакуумной возгонки [6]. Как видно из таблицы, критическая толщина детонирующего слоя зарядов различных ВВ, полученных методом

возгонки, в 4–10 раз ниже, чем у зарядов ВВ средней дисперсности (размер частиц – 80–120 мкм) и в 1.8–3.5 раз ниже, чем у зарядов высокодисперсных ВВ (размер частиц – 3–4 мкм). Эта закономерность наблюдается для различных по своей химической природе ВВ.

Важно отметить, что чувствительность к механическим и тепловым воздействиям (частота взрывов, нижний предел при ударе и ударном трении, температуры вспышки и теплового взры-

Таблица 1. Критическая толщина детонирующего слоя в зарядах индивидуальных бризантных ВВ, полученных различными способами

ВВ	Критическая толщина детонирующего слоя, мм		
	прессованный заряд ВВ с размером частиц 80–120 мкм	прессованный заряд высокодисперсного ВВ с размером частиц 3–4 мкм	заряд ВВ, полученный методом возгонки
ТАТБ	~4	~2	0.7
Октоген	0.81	0.32	0.08
Гексоген	0.45	0.18	0.10
ТЭН	0.22	0.10	0.05
БТФ	0.18	0.07	0.02

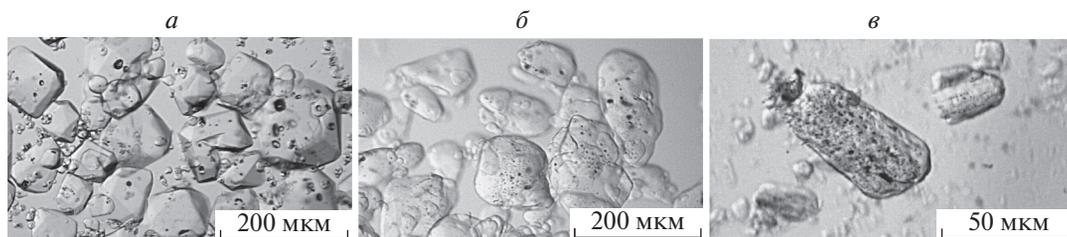


Рис. 4. Микрофотографии “малодефектного” (а), “среднедефектного” гексогена заводского производства (б) и “высокодефектного” гексогена, переработанного методом термовакуумной возгонки; 1 – перекристаллизованный гексоген, 2 – гексоген заводского изготовления

ва, термостойкость) для ВВ, переработанных методом возгонки, практически не изменяется по сравнению со штатными ВВ. То есть ВВ, приобретающая повышенную детонационную способность, не становится при этом более опасным в эксплуатации.

Высокая детонационная способность сохраняется у ряда сублимированного ВВ не только в компактном слое, но и в составе смесевых ВВ. Ниже такая ситуация проиллюстрирована на примере гексогена. Внутренние дефекты в кристаллах гексогена визуализированы при микрофотографировании кристаллов в среде иммерсионной жидкости (нитробензола). В этом случае кристаллы правильного строения выглядят почти прозрачными, а внутренние дефекты видны как черные включения. На рис. 4 представлены фотографии кристаллов гексогена из трех образцов. Первые два снимка (а и б) относятся к кристаллам гексогена заводского производства, а третий (в) – это фотография фрагмента, полученного механическим измельчением осажденного слоя сублимированного гексогена. Наглядно видно увеличение числа “закрытых” пор и уменьшение их размера при переходе от снимка а к снимку в. При этом удельная поверхность всех образцов находилась в диапазоне 1200–2000 см²/г.

Далее на основе каждого из образцов гексогена по единой методике были изготовлены образцы пластифицированного ВВ с углеводородным связующим и определены их критические сечения детонации в прутках прямоугольного сечения ($3 \times h$) мм². По мере увеличения количества закрытых дефектов и уменьшения их размеров показатель h снизился от ~3 мм для “малодефектного” образца (рис. 4а) до 1.7–1.8 мм для “среднедефектного” (рис. 4б) и еще более существенно, до 0.7–0.9 мм, для “высокодефектного” образца гексогена, полученного вакуумной сублимацией (рис. 4в).

Влияние внутренних дефектов на микроуровне (подвижных дислокаций) на ударно-волновую чувствительность, определяемую по времени за-

держки детонации, и критический диаметр детонации иллюстрируется данными, полученными в эксперименте с водонаполненным гексогеном (гексоген – $(82 \pm 0.4)\%$, вода – $(18 \pm 0.4)\%$) начальной плотности (1.570 ± 0.003) г/см³ [8]. Выбор объекта обусловлен тем, что водонаполненные ВВ (в отличие от пластичных ВВ) в значительной мере сохраняют начальную структуру частиц и их распределение по размерам в процессе приготовления исследуемых образцов. Кроме того, как показывают исследования (см., например, [9]), физическая картина развития ударной волны до детонационной в водонаполненных и твердых гетерогенных ВВ одинакова. Поэтому достоверно оценить влияние внутренних дефектов, в частности аннигиляции дислокаций, на возникновение очагов локальной химической реакции наиболее просто именно на примере водонаполненных систем.

Данные, приведенные в работе [8] о временах задержки детонации, получены для образцов гексогена с различной предысторией. В одной серии опытов в качестве исходного использовали гексоген заводского производства; его образцы предварительно подвергались нагружению ударной волной с давлениями ниже порога инициирования: 0.25, 0.7 и 1 ГПа. В другой серии опытов гексоген предварительно перекристаллизовывали из растворителя с целью получить малодефектные кристаллы с минимальным количеством примесей. Их также предварительно нагружали слабой ударной волной. С помощью рентгенофазового анализа в образцах перекристаллизованного гексогена, подвергнутых ударному воздействию, было выявлено заметное накопление повреждений в кристаллах при сохранении в целом их механической сплошности.

Зависимость времени задержки детонации водонаполненного гексогена, подвергнутого предварительной ударно-волновой обработке, от давления обработки P представлена на графике рис. 5. Как видно, зависимости для гексогена заводского производства и предварительно перекристаллизованного малодефектного существенно различаются. Время задержки детонации исходного

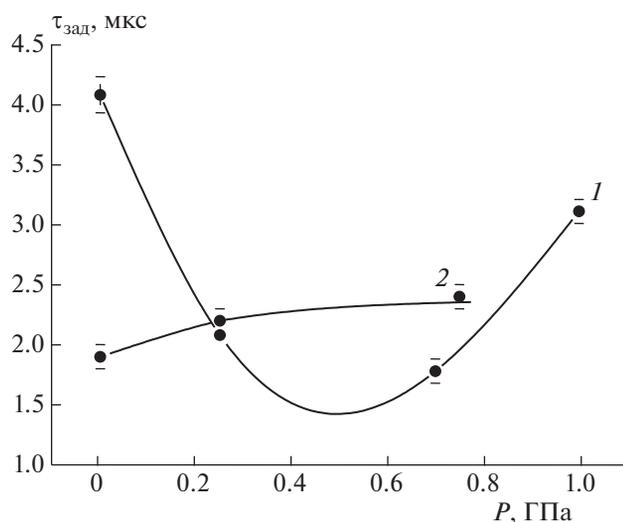


Рис. 5. Зависимость времени задержки детонации ($\tau_{\text{зад}}$) водонаполненного гексогена от давления предварительного ударного воздействия (P): 1 – критический диаметр, 2 – предельный диаметр.

перекристаллизованного гексогена более чем в 2 раза превышает тот же показатель для заводского гексогена. Предварительное ударное воздействие на перекристаллизованный гексоген в определенном диапазоне интенсивностей ударной волны приводит к снижению времени задержки примерно в 2–2.5 раза. Это выглядит вполне логичным результатом накопления повреждений в кристаллах при предварительном ударном воздействии. При дальнейшем возрастании интенсивности предварительного нагружения до 1 ГПа время задержки детонации в обработанных образцах снова увеличивается. Подобный характер зависимости может быть объяснен накоплением и последующей аннигиляцией подвижных дислокаций кристаллической структуры, образующихся при нагружении. При этом минимальному времени задержки детонации соответствует максимально возможная плотность подвижных дислокаций. Гипотеза об образовании очагов разложения в ударно-сжатом ВВ в результате аннигиляции подвижных дислокаций была сформулирована в работе [10].

В отличие от перекристаллизованного “малодефектного” гексогена частицы гексогена заводского изготовления уже обладают максимально возможной (или близкой к ней) плотностью подвижных дислокаций, поэтому ударно-волновая обработка приводит только к ее уменьшению и, следовательно, к возрастанию времени задержки детонации (см. кривую 2 на рис. 5). На рис. 6 представлены результаты измерений критического и предельного диаметров детонации водонаполненного гексогена, перекристаллизованного и затем подвергнутого предварительному ударно-

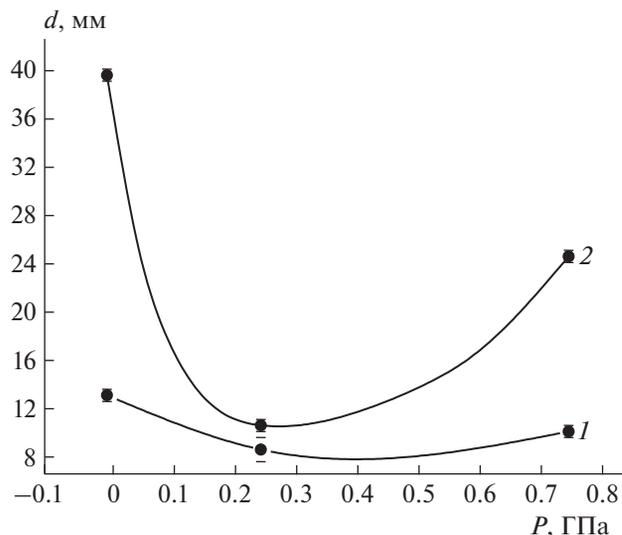


Рис. 6. Зависимость критического и предельного диаметров детонации водонаполненного гексогена, перекристаллизованного из растворителя, от давления предварительного ударного воздействия.

му воздействию разной интенсивности (измерения проведены в стеклянных оболочках толщиной 1 мм).

Таким образом, кинетическое поведение ВВ в ударных волнах (ударно-волновая чувствительность, детонационная способность) определяется исходным (базовым) состоянием структуры образца взрывчатого вещества на макро-, мезо- и микроуровнях (степенью отклонения реальной кристаллической структуры от идеальной), существенно зависящей от способа его приготовления. Даже небольшие изменения в технологическом процессе получения и переработки ВВ могут приводить к заметному изменению дефектной структуры их частиц и, как следствие, к изменению кинетического поведения конечного продукта. Невоспроизводимость дефектной структуры частиц ВВ в технологическом процессе и есть главная причина невозможности кинетического поведения ВВ. Поэтому для целенаправленного управления кинетическим поведением (ударноволновой чувствительностью и детонационной способностью) взрывчатых веществ в технологическом процессе при их изготовлении следует научиться регулировать не только распределение частиц по размерам, но и дозированно изменять в нужном направлении дефектность структуры частиц ВВ на всех уровнях: концентрацию подвижных дислокаций, блоков, внутрикристаллических пор, примесей и поверхностных дефектов. Требуется своего рода “тонкая настройка” методов кристаллизации индивидуальных ВВ, позволяющая детерминированно изменять количество и размер внутрикристаллических дефектов в частицах индивидуальных ВВ.

Исходя из имеющегося опыта, уже сейчас можно выделить некоторые направления, представляющиеся перспективными для дальнейшей разработки в целях регулирования критических размеров детонации ВВ.

1. Термоудар, т.е. нагревание исходного порошка ВВ до определенной температуры с последующим резким его охлаждением [11]. Для достижения необходимого уровня ударно-волновой чувствительности или значения критического диаметра детонации конкретного ВВ температуру нагрева, температуру и скорость охлаждения, а также кратность повторения термоудара необходимо подбирать экспериментально. Недостаток этой технологии состоит в том, что оптимальные режимы температурного воздействия зависят от структуры исходного ВВ и, соответственно, могут изменяться от партии к партии ВВ.

2. Кристаллизация в присутствии порообразователей. Закрытые поры в структуре кристаллов могут образовываться, например, при кристаллизации из смешанных растворителей, содержащих компоненты с заметно различающимися температурами кипения. При этом температура среды должна поддерживаться выше точки кипения легкокипящего компонента растворителя. Захват микроскопических пузырьков пара растущими кристаллами приводит к образованию в них закрытых пор. Другой путь состоит в использовании добавок, разлагающихся с выделением газов, например бикарбоната натрия или бикарбоната аммония.

Данный метод требует очень точного воспроизведения условий кристаллизации. Небольшие изменения температур и концентраций могут существенно изменить структуру перекристаллизованного продукта. В свою очередь, химические газообразующие добавки могут вызывать нежелательные побочные реакции и загрязнять ВВ.

3. Введение в объем взрывчатого вещества небольшого количества микродобавок (легирование). При определенной степени структурного соответствия молекул добавки и основного ВВ такая процедура может привести к увеличению числа дислокаций в кристалле и к соответствующему повышению детонационной способности. Имеются неполные, но заслуживающие дальнейшей проверки сведения о том, что примеси дипентаэритритгексанитрата (так называемый “димер ТЭНа”) в ТЭНе повышают детонационную способность смесевых ВВ на основе ТЭНа. То же, по-видимому, относится и к примесям октогена в гексогене.

Интересным вариантом является введение добавок, ускоряющих начальные стадии разложения ВВ в очагах реакции (в формуле (1) – множитель $u(P, T)$). Добавка 5% азиды натрия NaN_3 к ТНТ привела к уменьшению времени задержки детонации с 0.382 до 0.323 мкс [12].

4. Кристаллизация из газовой фазы (термовакuumная возгонка, сублимация). Этот метод [6] является предметом наших технологических работ. При правильном подборе условий кристаллы сублимированного ВВ содержат значительное количество закрытых пор микронного и субмикронного размеров и имеют существенно повышенную детонационную способность. Достоинство метода – универсальность, стабильность результатов применительно к переработке различных партий одного и того же ВВ, что весьма важно для изготовления узлов детонационной логической цепи. Не все ВВ могут быть подвергнуты термовакuumной сублимации. Некоторые имеют недостаточную летучесть, а другие недостаточно стабильны в условиях вакуума.

В целом упомянутые выше непростые задачи повышения детонационной способности ВВ при сохранении их работоспособности и уровня безопасности являются одними из актуальных в зарождающейся в настоящее время нанотехнологии взрывчатых веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На ряде примеров рассмотрено влияние дефектов кристаллической структуры ВВ на некоторые их детонационные характеристики. В частности, показано, что метод термовакuumной возгонки ВВ с последующим осаждением на подложку представляет эффективную возможность для целенаправленного увеличения в зарядах индивидуальных ВВ (гексоген, ТЭН, октоген, ТАТБ, БТФ) концентрации дефектов структуры всех уровней и, как следствие, увеличения их детонационной способности (уменьшения критической толщины детонации). При этом термостойкость, чувствительность к механическим и тепловым воздействиям у сублимированных ВВ остается на уровне значений аналогичных характеристик ВВ заводского изготовления. На примере гексогена показано, что у ряда сублимированных ВВ высокая детонационная способность может сохраняться при их нахождении не только в компактном слое, но и в составе пластичных смесевых ВВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кобылкин И.Ф., Селиванов В.В., Соловьёв В.С., Сысоев Н.Н.* Ударные и детонационные волны. Методы исследования. М.: Физматлит, 2004.
2. *Кобылкин И.Ф., Селиванов В.В.* Возбуждение и распространение взрывных превращений в зарядах взрывчатых веществ. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015.
3. *Апин А.Я., Стесик Л.Н.* // ЖПМТФ. 1965. № 2. С. 146.

4. *Афанасьев Г.Т., Бедов В.И., Сергиенко О.И.* // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 2. С. 158.
5. *Dinegar R.H., Rochester R.H., Millican M.S.* // Explosivstoffe. 1963. № 9. P. 188.
6. *Мильченко Д.В., Губачев В.А., Андреевских Л.А. и др.* // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 1. С. 96.
7. *Мильченко Д.В., Пятойкина А.И., Батьков М.Ю. и др.* // Сб. тр. междунар. конф. "XXI Харитоновские научные чтения". Т. 1. Саров: ВНИИЭФ, 2019. С. 145.
8. *Бельский В.М., Корнилова Л.Е.* // Матер. VI Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Детонация. Черноголовка: ОИХФ, 1980. С. 46.
9. *Шведов К.К., Дремин А.Н., Кривченко А.Л., Мурашова Н.А., Коздов В.С.* // Физика горения и взрыва. 1974. № 4. С. 561.
10. *Дубнов Л.В., Сухих В.А., Томашевич И.И.* // Там же. 1971. Т. 7. № 1. С. 147.
11. *Кравцов В.В., Сильвестров В.В.* // Там же. 1979. Т. 15. № 3. С. 119.
12. *Walker F.E.* // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1982. V. 7. P. 2.