реакции. Работа поддержана грантом РФФИ (№ 07-03-01099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Адуев Б.П., Алукер Э.Д., Кречетов А.Г., Митрофанов А.Ю. Распространение цепной реакции взрывного разложения в кристаллах азида серебра // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39. – № 6. – С. 104-106.
- Корепанов В.И., Лисицын В.М., Олешко В.И., Ципилев В.П. К вопросу о кинетике и механизме взрывного разложения азидов тяжелых металлов // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42. – № 1. – С. 106-119.
- Кригер В.Г., Каленский А.В., Коньков В.В. Пороговая энергия инициирования азида серебра эксимерным лазером // Материаловедение. – 2003. – № 7. – С. 2-8.
- Орленко Л.П. Физика взрыва и удара. М.: Физматлит, 2006, 304 с.
- Кригер В.Г., Каленский А.В. Инициирование азидов тяжелых металлов импульсным излучением // Хим. Физика. 1995. № 4. – С.152-160.

- Кригер В.Г., Каленский А.В., Диамант Г.М. Спектральные закономерности фотопроводимости монокристаллов азида серебра// Сб. трудов XII Межд. конф. по радиац. физике и химии неорг. материалов РФХ-12. Томск, 2003. – С. 280-283.
- Диамант Г.М. Неравновесная проводимость в процессе фотохимической реакции в азиде серебра. Дис. ... канд. ф. -м. наук. -Кемерово, 1988, С.164.
- Кригер В.Г., Каленский А.В., Ципилев В.П., Боровикова А.П. Механизм распространения взрывного разложения по кристаллу азида серебра // Труды V международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». – Томск: изд. ТПУ, 2006, С 296 – 299.
- Кригер В.Г., Каленский А.В., Ципилев В.П., Боровикова А.П. Кинетика взрывного разложения азида серебра // Ползуновский вестник. – № 2-1. – 2006. – С. 77-82.

ОСОБЕННОСТИ ДЕТОНАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ ЛИТЬЕВОГО ТИПА

М.В. Казутин, В.Ф. Комаров, Г.В. Сакович, Н.И. Попок

Сообщается о возможности протекания детонационного превращения многокомпонентной гетерогенной взрывчатой системы в режимах, отличных от классических модели Чепмена-Жуге. Предлагается качественный механизм, на основе которого объясняются некоторые аномалии детонационного поведения таких систем.

Геометрические формы современных взрывных устройств зачастую не позволяют использование технологии снаряжения вкладным зарядом или запрессовкой взрывчатого вещества (ВВ). Единственным применимым путем снаряжения становиться литье или литье под давлением. Наиболее мощные высокобризантные BB - гексоген, октоген, CL-20 литьевыми свойствами не обладают. Выход был найден в наполнении упомянутыми ВВ плавких основ, из которых традиционно используется, в частности, тротил (взрывчатые вещества ТГ, октол и др.). С развитием технологий высокоэнергетических полимеров широкое применение находят также системы на основе полимерного связующего, наполненного высокобризантным ВВ. Такая компоновка позволяет практически исключить пористость и максимально приблизиться к теоретической плотности смеси [1]. Использование способных к самостоятельному взрывчатому превращению полимерных связующих (далее будем называть их активными полимерными связующими – АПС) привело к созданию рецептур, по эффективным показателям взрывчатого превращения приближающихся и превосходящих наиболее мощные индивидуальные BB, при этом более безопасных в обращении и переработке [2].

Физически упомянутые композиции представляют собой гетерогенную полидисперсную систему, в которой дисперсной средой является плавкий компонент или АПС с плотностью ρ_{ce} и скоростью детонации D_{ce} , а дисперсной фазой – кристаллы базового ВВ (наполнителя) плотностью ρ_{μ} и скоростью детонации D_{μ} . Скорость детонации представляющих практический интерес композиций D

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

n

находится в переделах между D_{H} и D_{cs} : $D_{\mu} > D > D_{ce}$

Принципиальным отличием систем на основе АПС от композиций с плавкими ВВ состоит в том, что дисперсная среда после отверждения находиться в высокоэластическом состоянии, физические свойства которого отличны от кристаллического состояния тротила и других плавких ВВ. Последнее обуславливает сравнительно низкую чувствительность наполненных полимерных систем и некоторое особенности детонации, о которых пойдет речь ниже.

Методы априорного прогноза величины D смесевых составов основываются на физических и математических моделях, разнообразие которых к настоящему времени можно объяснить лишь огромным количеством экспериментальных данных, зачастую не согласующихся между собой. В конечном итоге это приводит к неопределенности самого понятия «расчетное значение скорости детонации для смеси....». Для пояснения рассмотрим некоторые расчетные методики.

Традиционный путь расчета через модель детонации Чепмена-Жуге состоит в приведении смесевого ВВ к брутто-формуле вида CaHbNdOc..., далее – расчета теплоты Q и состава продуктов взрыва, их теплоемкости, температуры, показателя политропы *n*, через которые рассчитывается величина D [3]. Современные представления о структуре детонационного фронта [4] в многокомпонентных ВВ исключают такой подход, а плохое согласование рассчитанных значений D с экспериментальными данными обусловлено не только кинетической разнородностью смесевой системы, но и известными трудностями расчета величин Q и n.

Большинство инженерных методов прогноза D основано на эмпирических и полуэмпирических подходах с использованием опытных значений скоростей детонации Di компонентов. В частности, для смесей ВВ:

$$D = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} D_i^2 \alpha_i}$$
(1),

где α_l – массовая доля i-того компонента. Авторы [3] указывают на ограничения такой модели - она применима лишь при условии независимого разложения каждого ВВ в детонационной волне. С другой стороны, приближение (1) не учитывает влияние плотности смеси на скорость детонации.

Авторы [5] предлагают метод прогноза, основанный на следующем эмпирическом соотношении:

$$D_{\rho max} = Dp_{\mu} + \Delta D_{\partial} \qquad (2);$$

где *D*_{ртах} – скорость детонации смеси при теоретической плотности (в отсутствии пористости); *Dp_H* – скорость детонации ВВнаполнителя при парциальной плотности в составе (т.е. экспериментально полученная или эмпирически рассчитанная скорость детонации при плотности $\rho = \alpha^* \rho_{max}$, где ρ_{max} аддитивная плотность смеси, α - массовая доля ВВ-наполнителя). Величина *∆D*∂ отражает изменение скорости при заполнении пор добавкой. Интересно отметить, что эмпирические соотношения для расчета ΔD_{∂} дифференцированы авторами [5] как по типу добавки (металлы и оксиды – малосжимаемые добавки, вода и органические соединения сжимаемые добавки), так и по размеру частиц – в частности, для металлических порошков. Скорость детонации смеси при реальной плотности *D_ρ* рассчитывается посредством другого эмпирического соотношения - через угловой коэффициент зависимости D=f((), который, в свою очередь, предлагается вычислять на основе элементного состава молекулы ВВ.

Модель детонации, предложенная в работе [6] базируется на передаче детонации от зерна к зерну ВВ, при этом в пределах зерна выполняются условия нормальной детонации Чепмена-Жуге. Особенностью модели является рассмотрение процесса детонации на локальном уровне – зерна ВВ и его ближайшего окружения. Справедливо указывается на искривленность («негладкость») детонационного фронта в гетерогенном ВВ, что иллюстрируется геометрическими построениями, а скорость детонации малопористой (при объемной доле пор менее 8%) смеси взрывчатых веществ определяется, как

$$\mathbf{D} = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i * (\sum_{i=1}^{n} \frac{\varphi_i}{D_{0i}})^{-1}$$
(3),

где (і и D0і – объемная доля і-го BB и скорость детонации монокристалла і-го ВВ.

Автор [6] отмечает, что в смесях с числом фаз, большим двух (например, ВВ инертная добавка – воздух) структура заряда не определяется однозначно такими параметрами, как массовые концентрации и плотности компонентов и заряда - решающую роль начинает играть ближайшее окружение зерна ВВ, что обуславливает распространение детонации с разной скоростью в зависимости от типа инертной добавки. Приводится ряд расчетных формул для прогноза величины D и граничные условия их применимости.

В работах [1,2] предлагается рассматривать детонацию наполненной системы как передачу детонации от зерна к зерну ВВ через прослойку добавки, оказывающей в большей или меньшей степени «тормозящее» действие на линейную скорость распространения возмущений. В таком случае характеристикой смеси, определяющей скорость его детонации D, должна быть объемная доля базового ВВ φ , скорость детонации монокристалла базового ВВ - наполнителя *D*₀ и физико-химические свойства прослойки. Физическая модель представлена на рисунке 1.





Если основываться на рисунке 1, полагая, что детонация в і-том компоненте идеальна и происходит с предельной скоростью при плотности монокристалла (ломаная пунктирная линия), придем к выводу уравнения (3). В действительности детонационный фронт имеет более сложную структуру, скорость его в гетерогенном ВВ непостоянна она возрастает в зависимости от размера кристалла ВВ до определенного уровня (в пределе до скорости в монокристалле), затухая при прохождении через прослойку добавки и повторяясь при выходе на очередной кристалл ВВ (кривая на рисунок 1).

Статистически выявлено, что в первом приближении скорость детонации смеси D при *φ≥0*,7 (что характерно для высоконаполненных систем) выражается, как:

 $D = a + b\varphi$

где а и b – эмпирические коэффициенты, определяемые для каждого базового ВВ, в частности:

(4),

для октогена D=4890+4270 (м/с) (5),

для гексогена D=5020+3780 (м/с) (6).

Экстраполяция на *ф*=1 дает предельные величины скоростей D_{0i} для октогена и гексогена: соответственно, 9160 и 8800 м/с.

Методы, основанные на численном ре-

шении стационарной или нестационарной задачи для системы дифференциальных уравнений с заданными граничными условиями с применением ЭВМ [4] громоздки и зачастую сбор необходимых для расчета данных и проверка их подлинности являются менее выполнимой задачей, чем получение значений опытным путем. Созданные методы в применении к индивидуальным BB позволяют на сегодняшний день прогнозировать величину D еще не синтезированных ВВ, но, к сожалению, уступают пока эмпирическим оценкам для смесевых ВВ.

Грубый прогноз величины D по рассмотренным эмпирическим методам для нескольких гетерогенных составов на основе октогена и опытные характеристики представлены в таблице 1.

Для расчетов по уравнениям (1-4) использовались следующие значения:

- октоген: *р*=1,91 г/см³, *D*₀ = 9160 м/с,

- тротил: *ρ*=1,66 г/см³, *D*₀ = 7090 м/с, - ДИНА: *ρ*=1,67 г/см³, *D*₀ = 7850 м/с.

- АПС – взрывчатое полимерное связующее: ρ = 1,50 г/см³, D_0 = 7200 м/с.

- Алюминий AI – 2 случая: частицы размером менее 10 мкм и более 10 мкм.

- Вольфрам W – частицы размером менее 10 мкм.

Объемная доля (вычислялась из расчетного и опытного значения плотности по методу, представленному в [1].

Сравнивая результаты, легко заметить, что расчетные значения далеки от точности, необходимой на сегодняшний день (1-2%).

Отдельного пояснения требуют данные по составам 4.5 и 6.

Известно, что скорость детонации зависит от дисперсности ВВ-наполнителя. Вместе с тем, различия в величинах D для плавких композиций (октол и т.п.) не превышают 100-300 м/с и близки к погрешности измерений.

Для композиций 4 и 5 (и, по-видимому, 6) разброс значений в зависимости от дисперсности входящей в состав твердой фазы достигает 1000 м/с и более. В частности, результат 8560 м/с для состава 4 получен при использовании двухфракционного октогена -«крупного» (270(700 мкм) и «мелкого» (менее 50 мкм). Замена «крупной» фракции на частицы размером 100 мкм приводит к снижению D на 500 м/с при неизменном составе и плотности. Зависимость скорости детонации от дисперсности наполнителя для состава 5 (таблица 1) иллюстрируется некоторыми данными, вынесенными в таблице 2. Располагая экспериментальным материалом, мы, к сожалению, затрудняемся представить здесь ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

ОСОБЕННОСТИ ДЕТОНАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ ЛИТЬЕВОГО ТИПА

анализ влияния дисперсности на величину D – данные для состава 5 противоречивы и невозможно выделить единые критерии для прогноза зависимости D от размера частиц компонентов. Кроме того, при изменении содержания связующего полученные данные не воспроизводятся при использовании аналогичного дисперсного состава наполнителя. Вместе с тем, очевидным в плане получения состава с максимальной скоростью следует считать использование крупнофракционного октогена.

Таблица 1

№ п/п	состав, масс %	р, г/см3	Dэксп., м/с	Расчет D по методу источника			
				[3]	[5]	[6]	[1]
	/	1.5.60	0.000	Ψ . (1)	$\frac{\Psi}{2}$	ψ . (5)	φ. (4)
Ι.	октоген/тротил 73/27	1,760	8200	8650	7800	8425	7720
2.	октоген/тротил 70/30	1,810	8320	8590	7880	8355	7680
3.	октоген/ДИНА 73/27	1,745	8550	8825	8250	8730	7700
4.	октоген/АПС 78/22	1,770	8050- 8560*	8770	8070	8540	7940
5.	октоген/АПС/Аl 70/20/10 для Al <10мкм для Al >10мкм	1,840	7600- 8700**	8310	7820 8000	8530	7770
6.	октоген/АПС/W 70/20/10	1,920	7800- 8100**	8310	7740	8530	7900

Результаты прогноза D в сравнении с опытными значениями

Примечания:

* - в зависимости от дисперсности октогена,

** - в зависимости от дисперсности октогена и металлического порошка.

Таблица 2

Скорость детонаци	и сис	стемы	окто-					
ген/АПС/АІ (70/20/10) при разной дисперсно-								
СТИ КОМПОНЕНТОВ								
размер цастиц октогеца	na	men						

размер час	лиц октогена, мкм	размер частиц	D,	
фракция1	фракция 2	Al, мкм	M/C	
250(700	<50 (2500 см2/г)	8	8400- 8700	
150(250	50(100	8(15	7800- 8300	
150(250	50(100	0,1	7600- 7700	

Примечание: соотношение фракций октогена фракция1/фракция2 – 70/30 масс%

Еще одной интересной особенностью композиций на основе АПС является наблюдающаяся в некоторых случаях аномальная зависимость D от содержания связующего. Пример приведен на рисунке 2 для двухкомпонентного BB: октоген (Dн=9160 м/с, рн = 1,91 г/см³), полимерное связующее (Dсв=7200 м/с, рсв=1,50 г/см³). Скорость детонации заряда диаметром 20 мм измерялась посредством ионизационных датчиков на базе 50 мм. Дисперсность октогена не менялась.

Представленные выше методы априорной оценки скорости детонации не способны объяснить вид представленной ниже экспериментальной кривой.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008



Рисунок 2. Детонация связующего между кристаллами наполнителя в системе и профиль детонационного фронта в заряде

Объяснение, на наш взгляд, может быть получено, если допустить возможность переноса фронта инициирования по механизмам, отличным от классических.

В частности, в монографии [4] детально рассматриваются т.н. «упорядоченные гетерогенные системы» - это трубчатые заряды, удлиненные заряды с каналом, с каналом, заполненным ВВ меньшей плотности. В таких системах существует механизм переноса энергии, отличный от адиабатического разогрева при детонации Чепмена-Жуге. Достигаемые при этом линейные скорости процесса превышают значение 10000 м/с.

Пусть цилиндрический заряд инициируется плоской ударной волной, параметры которой достаточны для возбуждения детонации (рисунок 3).



Рисунок 3. Развитие детонации в гетерогенной системе на основе АПС

Ударное сжатие вещества в композиции при наличии крупных кристаллов наполнителя вызовет химическое превращение прежде всего в последних, поскольку в гомогенном обладающим вязкоупругими связующем, свойствами, значительно быстрее выравнивается давление и меньше вероятность образования «горячих» точек - очагов развития детонации. Детонация крупных кристаллов наполнителя будет происходить в режиме *D*_{H1}<*D*_H, - скорость процесса не достигнет предельных для монокристалла значений. Расширение продуктов детонации октогена вызовет ударное сжатие связующего - пояснение см. на рисунке 4.

При этом возможен режим распространения волны реакции по связующему со скоростью D_{св1}>D_{св}, а при близких значениях D_{св} и D_н величина D_{се1} может оказаться даже выше: *D*_{св1}>*D*_H. По-видимому, существует возможность также инициирования последующих слоев ВВ-наполнителя опережающей ударной волной, проходящей по сжатому связующему. Локальная скорость D_л будет определяться, как сумма: $D_n = u + D_{ce1}$, где $u - D_{ce1}$ массовая скорость связующего между кристаллами наполнителя. Таким образом, на локальных участках при определенных дисперсностях ВВ-наполнителя, толщине и свойствах прослойки АПС возможны режимы переноса фронта инициирования со скоростью, отличной от скорости Чепмена-Жуге. Детонационный фронт будет иметь сложный геометрический профиль, как схематично показано на рисунке 4.





Средняя скорость процесса в этом случае будет выше, чем скорость детонации Чепмена-Жуге, и будет определяться процессами разгона и детонации ударно-сжатого связующего. На настоящий момент математического аппарата, способного описать рассмотренные процессы, в доступной литературе не предложено. Единственным надежным методом исследования этих явлений остается эксперимент.

На основе рассмотренного механизма можно объяснить вид кривой на рисунке 2.

В качестве исходной точки примем содержание АПС 25 %, при котором значение *D* экстремально. Снижение содержания АПС вызовет утончение его прослойки между кристаллами ВВ-наполнителя, вероятность «разгона» АПС между кристаллами станет меньше и скорость процесса будет стремиться к нормальной скорости детонации Чепмена-Жуге.

При увеличении содержания АПС и снижении содержания кристаллов ВВнаполнителя «разгон» связующего также прекратиться из-за отсутствия разгонного механизма (энергии продуктов детонации кристаллов наполнителя не хватит для осуществления этого процесса, а инициирование их будет затруднено вследствие лучшего перераспределения энергии в АПС). При этом чувствительность к ударно-волновому воздействию композиции будет приближаться к таковой для чистого АПС.

Этими же механизмами можно объяснить сильную зависимость *D* от дисперсности ВВ-наполнителя. С уменьшением размеров кристалла снижается количество дефектов, дислокаций и других возможных «очагов» развития детонации [4], с другой стороны утончается прослойка связующего и состав смеси выравнивается на мезоуровне – т.е.

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008

выравниваются вероятности возникновения детонации в наполнителе и связующем. И в этом случае величина *D* будет стремиться к значению скорости Чепмена-Жуге, расчет которой возможен по классическим методам.

В рамках такого объяснения увеличение размера частиц ВВ-наполнителя эквивалентно повышению содержания АПС.

Предложенная модель объясняет рассмотренные особенности детонации гетерогенных систем на основе взрывчатых полимерных связующих, и требует более полного экспериментального исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Komarov V.F., Sakovich G.V., Kazutin M.V., Popok N.I., Zhenikhov A.B. Design of composite explosive (CEM) with borderline detonation rate // Energetic Materials. Performance and Safety. 36th Inter. Annual Conf. of ICT. – Karlsruche, 2005. P.59.
- Komarov V.F., Sakovich G.V., Kazutin M.V., Popok N.I. Launching Ability of Octogen in Compositions. Energetic Materials. Insensitivity, Ageing, Monitoring. 37th Intern. Annual

Conf. of ICT. June 27-June 30-2006-Karlsruhe. P. 101.

- Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1988. – 358 с.
- Митрофанов В.В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем. Новосибирск. – Издво Ин-та гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, 2003. – 200 с.
- Котомин А.А.Эластичные взрывчатые материалы.// Российский химический журнал – 1997 – т.61 – №4 – с.89-101.
- Поздняков А.В. Неэмпирический способ вычисления скорости и давления детонации гетерогенных ВВ. в сб. «Взрывное дело. Выпуск 97/54. Совершенствование технологии взрывных работ на горных предприятиях.» Под. ред. Е.И. Шемякина. стр. 48 – 55, М., «Произв.-изд. комбинат ВИНИТИ», 2007 г. (полный текст на сайте: http://orel3.rls.ru/nettext/russian/gor_i_vzr/ content/Pozdniakov.pdf)

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕНТРОВ СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В ПРИСУТСТВИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ К₃[Rh(SCN)₆] В КАЧЕСТВЕ ХИМИЧЕСКОГО СЕНСИБИЛИЗАТОРА

Б.А. Сечкарев, Д.В. Дягилев, Ф.В. Титов, У.В. Шараева, А.А. Владимиров

Статья посвящена исследованию влияния ионов Rh³⁺, используемых в процессе сенсибилизации, на протекание фотопроцесса в кубических микрокристаллах AgBr. Показано, что введение примесных ионов приводит к изменению кинетики процессов взаимодействия фотоиндуцированных носителей зарядов. На основании экспериментальных результатов предложены возможные механизмы влияния ионов Rh³⁺ на фотопроцесс в микрокристаллах AgBr.

ВВЕДЕНИЕ

Введение примесных ионов переходных металлов в микрокристаллы (МК) AgBr имеет резко выраженный эффект при воздействии светом на них. Фотопроцесс в таких микрокристаллах имеет отличие от процесса в обычных МК [1]. Наличие ионов металлов является причиной возникновения в МК примесных центров, которые являются акцепторами электронов или дырок [2]. Это приводит к захвату носителей зарядов при экспонировании светом и исключение их из процесса ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2008 быстрой рекомбинации. Замедление процессов рекомбинации приводит к изменению кинетических параметров фотолиза AgBr.

Общепринято использовать ионы металлов в качестве подповерхностных допантов, поскольку считается, что на поверхности AgBr они создают более глубокие ловушки электронов, а также могут выступать центром рекомбинации.

В фототехнологии ионы Rh³⁺ обычно используется при допировании МК AgCl, чтобы увеличить контраст и уменьшить чувствительность фотографических эмульсий [3].