

УДК 534.222.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛН В НИТРОМЕТАНЕ И СМЕСИ НИТРОМЕТАН/МЕТАНОЛ

А. В. Уткин, В. М. Мочалова, В. А. Гаранин

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, utkin@icp.ac.ru

Представлены результаты экспериментального исследования структуры зоны реакции при стационарной детонации в нитрометане и его смесях с метанолом. Для чистого нитрометана определены характерное время реакции и детонационные параметры. Для смеси нитрометан/метанол представлена зависимость параметров детонации смеси от концентрации метанола. Показано, что в чистом нитрометане и при малых добавках метанола детонационный фронт устойчив либо размер неоднородностей фронта не превышает 1 мкм. При концентрации метанола 10 % и выше наблюдается неустойчивость фронта.

Ключевые слова: детонация, время реакции, нитрометан, смесь нитрометана с метанолом, неустойчивость детонационного фронта.

Нитрометан является одним из наиболее исследованных жидких взрывчатых веществ (ВВ). Считается, что детонационный фронт в нем неустойчив. Однако убедительно доказан пульсирующий характер детонационного фронта в смесях нитрометана с инертными растворителями, в частности с ацетоном [1]. Неустойчивость детонации чистого нитрометана явно не наблюдалась. Лишь на основании интерпретации опытов по регистрации отражения света от детонационного фронта сделан вывод о его неустойчивости [1]. Поэтому для адекватного описания детонационных явлений при относительно низких давлениях необходимы независимые методы исследования, способные дать дополнительную информацию о структуре детонационной волны в нитрометане. С этой целью в данной работе с использованием интерферометра VISAR проведено экспериментальное исследование структуры детонационных волн в нитрометане и его смесях с метанолом.

СТРУКТУРА ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛН В НИТРОМЕТАНЕ

Опыты проведены с нитрометаном (НМ) плотностью 1.14 г/см^3 . Схема экспериментов показана на врезке рис. 1. Заряд исследуемого ВВ помещался в полиэтиленовую либо

стальную оболочку с внутренним диаметром от 20 до 50 мм. Длина заряда изменялась в диапазоне $90 \div 180 \text{ мм}$. Иницирование детонации осуществлялось прессованными зарядами флегматизированного гексогена АИХ-1 либо тротила, плоский детонационный фронт в которых создавался взрывной линзой. Иницирующий заряд отделялся от жидкого ВВ алюминиевым экраном толщиной 3 мм. Зондирующее лазерное излучение отражалось от алюминиевой фольги, расположенной между торцом заряда и водяным окном. В опытах с чистым НМ и при малых добавках метанола использовалась фольга толщиной 7 мкм. В опытах с большей концентрацией метанола толщина фольги составляла $200 \div 400 \text{ мкм}$. Постоянная интерферометра равнялась 305 м/с. С помощью ионизационного датчика, который являлся первой меткой времени, в каждом опыте измерялась скорость детонации. Второй меткой служил сигнал интерферометра, регистрирующий выход детонационной волны на границу с окном. Поскольку в исследуемые составы входила пересжатая детонационная волна, местоположение датчика позволяло определить, на какой длине формируется стационарная детонация. С этой целью была проведена серия экспериментов, в которых изменялось расстояние от датчика до иницирующего заряда. Установлено, что если это расстояние превышает полтора-два диаметра, то регистрируемая скорость детонации постоянна и не зависит от положения датчика. В противном случае измененные значения скорости оказываются завышенными и плохо воспроизводятся.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-01251-а).

© Уткин А. В., Мочалова В. М., Гаранин В. А., 2012.

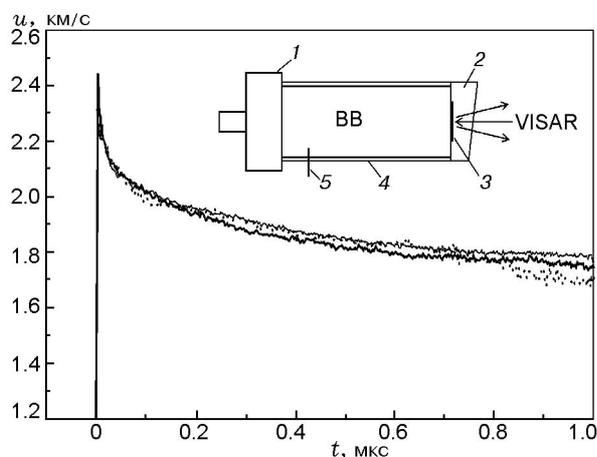


Рис. 1. Скорость границы НМ — вода: на врезке — схема эксперимента: 1 — взрывная линза, 2 — водяное окно, 3 — алюминиевая фольга, 4 — стальная оболочка, 5 — ионизационный датчик

На рис. 1 показаны профили скорости границы, полученные в двух экспериментах с НМ (толстая сплошная и пунктирная линии), проведенных в одинаковых условиях. После ударного скачка регистрируется резкий спад скорости, обусловленный протеканием химической реакции, который плавно переходит в волну разгрузки. Наблюдается не только надежная регистрация скорости границы в течение достаточно длительного времени, но и хорошая воспроизводимость результатов от опыта к опыту. На рис. 1 приведен также профиль скорости, полученный при увеличении длины заряда в полтора раза, от 100 до 150 мм (тонкая сплошная линия). Совпадение результатов служит, в частности, убедительным доказательством стационарности исследуемых детонационных волн.

Следует отметить, что зависимости скорости от времени являются гладкими, без каких-либо осцилляций, которые можно было бы связать с неустойчивостью детонационного фронта. Это означает, что детонация в нитрометане устойчива либо амплитуда возмущений очень мала. Если имеет место второе, то характерный размер неоднородностей должен быть значительно меньше 7 мкм, поскольку в противном случае наблюдалась бы заметная деформация фольги, что привело бы к резкому изменению интенсивности отраженного лазерного излучения и невозможности регистрации скорости движения границы ВВ — водяное ок-

но. Сглаживанию возможных осцилляций профилей скорости может способствовать также осреднение параметров по площади фокального пятна диаметром ≈ 100 мкм, с которого снимается информация. Но наличие градиента скорости вдоль поверхности фольги неизбежно должно вызвать резкое падение контраста интерференционной картины, чего в экспериментах не наблюдается.

Полученные результаты позволяют утверждать, что если детонационный фронт в нитрометане неустойчив, то амплитуда возмущений не превышает 1 мкм, что не противоречит данным работы [1]. Следует отметить, что размер столь мелкомасштабных возмущений может оказаться сопоставимым с шириной ударного скачка. В этом случае возможность возникновения ячеистой структуры будет обусловлена не только течением в зоне реакции, как это предполагается при исследовании устойчивости детонационной волны, но и процессами, происходящими непосредственно во фронте волны сжатия.

Из анализа течения в плоскости p — u следует, что значения скорости и давления в химпике равны соответственно 2.60 ± 0.1 км/с и 18.5 ± 1.0 ГПа. Найденная из экспериментов скорость практически совпадает (в пределах погрешности) с расчетным значением 2.75 км/с, полученным из выражения для обобщенной ударной адиабаты органических жидкостей [2]: $D = 1.2c_0 + 1.7u$ (для нитрометана $c_0 = 1346$ м/с).

Интерес представляет не только абсолютное значение скорости в химпике, но и ее отношение к скорости в точке Чепмена — Жуге, которую также можно определить из проведенных экспериментов. На профиле скорости границы НМ — вода наблюдается отчетливо выраженный химпик, плавно переходящий в волну разгрузки. Наиболее резкое падение скорости происходит в первые 25 нс. Однозначно выделить точку Чепмена — Жуге не представляется возможным. Эта же проблема отмечается и в других работах, посвященных исследованию нитрометана. Так, например, авторы [3] оценивают время реакции около 6 нс, авторы [4] — примерно 10 нс, а в работе [5] отмечается, что хотя максимальный спад массовой скорости действительно наблюдается в течение первых 10 нс, состояние, соответствующее точке Чепмена — Жуге, достигается примерно через 50 нс. В работе [6] время реакции находится в интервале $100 \div 180$ нс.

Проблема определения этой точки, несмотря на отмеченные сложности, принципиально решается однозначно. Например, достаточно провести опыты с зарядами разного диаметра. Если диаметр значительно превышает критический, то течение в зоне реакции остается неизменным, тогда как градиент скорости в волне разгрузки зависит от диаметра. Строго говоря, этим методом определяется положение звуковой поверхности, которая в данном случае и называется точкой Чепмена — Жуге. Поскольку в зарядах конечного диаметра реакция ВВ в дозвуковой области не заканчивается и продолжается в волне разгрузки, то звуковая поверхность будет стремиться (в общем случае асимптотически) к времени окончания реакции лишь при значительном увеличении диаметра. Возможно, в нитрометане существуют медленные реакции, продолжающиеся за звуковой точкой, но проверка этого предположения в лабораторных условиях не представляется возможной из-за необходимости использования больших зарядов.

На рис. 2 представлена зависимость скорости детонации от диаметра оболочки. Точки 1–3 получены при использовании полиэтиленовых оболочек с толщиной стенки 2 мм. Линия 4 соответствует опыту в стальной трубе диаметром 50 мм с толщиной стенки 3 мм. Видно, что скорость детонации начинает заметно уменьшаться только вблизи критического диаметра, как это и предполагается для жидких ВВ. Поэтому можно было бы ожидать, что в

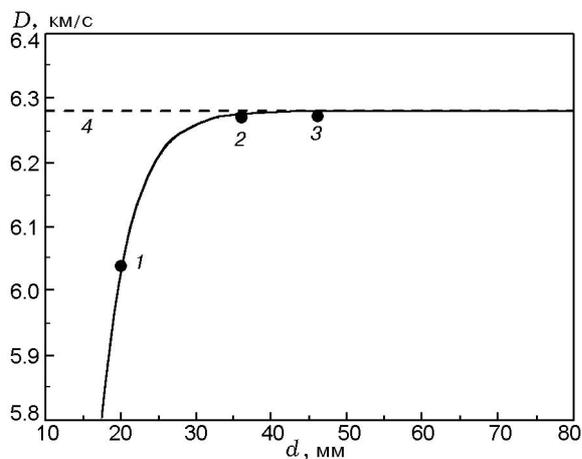


Рис. 2. Зависимость скорости детонации нитрометана от диаметра заряда:
1–3 — полиэтиленовая оболочка, 4 — стальная оболочка

опытах с зарядами различного диаметра (более 20 мм) будут фиксироваться профили скорости, совпадающие в зоне реакции и расходящиеся в волне разгрузки.

На рис. 3 приведены профили скорости, измеренные на границе нитрометан — вода при различных диаметрах зарядов, в постановках, аналогичных опытам на рис. 2. Массовая скорость при использовании полиэтиленовой оболочки диаметром 20 мм снижается как в зоне реакции, так и в зоне разгрузки. Причем на профиле скорости появляются заметные осцилляции. Этот результат соответствует предположению о близости диаметра 20 мм к критическому. Неожиданными оказались результаты опытов 2 и 4. В опыте 2 использовалась полиэтиленовая оболочка диаметром 36 мм, в опыте 4 — стальная диаметром 50 мм. Несмотря на столь существенное различие диаметров и материалов оболочек, профили скорости практически совпадают. Вероятно, это обусловлено малой динамической жесткостью нитрометана. В результате любая оболочка, и стальная, и полиэтиленовая, является для него жесткой, и радиальный разлет продуктов взрыва не приводит к заметному снижению скорости в волне разгрузки в исследуемом интервале времен.

Положение звуковой точки в нитрометане, вероятно, все-таки можно определить путем изменения диаметра заряда, но из-за большого значения критического диаметра детонации нитрометана сложно в лабораторных условиях изменять диаметр и длину заряда в широ-

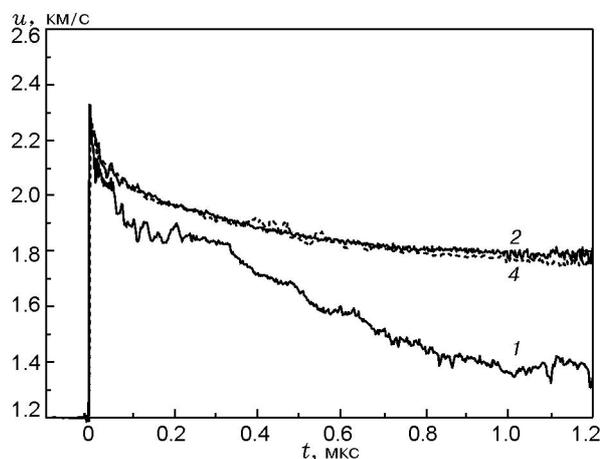


Рис. 3. Профили скорости границы НМ — вода при различном диаметре заряда: обозначения соответствуют рис. 2

ком диапазоне. Это необходимо для того, чтобы волна вышла на стационарный режим и при этом было заметно различие профилей массовой скорости в волне разгрузки.

Поэтому точка Чепмена — Жуге в нитрометане была найдена посредством изменения граничных условий, которые влияют на торцевой разлет. В данном случае фиксировались не только диаметр, но и длина оболочки. При этом изменялись условия инициирования детонации. Результаты опытов приведены на рис. 4, где показаны профили скорости границы при разных условиях инициирования НМ в полиэтиленовой оболочке с внутренним диаметром 36 мм и длиной 150 мм. В обоих случаях для инициирования детонации использовались заряды прессованного ВВ диаметром 80 мм. Но в опыте 1 это был заряд флегматизированного гексогена АIX-1 высотой 40 мм, тогда как в опыте 2 — аналогичный заряд тротила, который в свою очередь инициировался взрывной линзой, состоящей из баратола и смеси тротил/гексоген 50/50. Во втором случае волна, инициирующая детонацию НМ, имела меньшую амплитуду, но большую длительность. В результате заметное расхождение профилей скорости, полученных в этих двух опытах, начинается примерно через 50 нс (см. рис. 4). Совпадение скорости при меньшем времени свидетельствует об установлении стационарного детонационного режима. Из этих экспериментов следует, что время реакции нахо-

дится в интервале $50 \div 100$ нс. Столь заметное различие сказывается на точности определения детонационных параметров: массовая скорость равна 1.80 ± 0.05 км/с, давление — 13.0 ± 0.4 ГПа.

Из анализа полученных данных следует, что максимальная скорость реакции в нитрометане реализуется непосредственно за ударным скачком, т. е. период индукции отсутствует. По измеренному профилю скорости в зоне реакции можно получить оценку начальной скорости реакции за ударным скачком. Если, например, предположить, что в течение первых 20 нс реагирует $20 \div 50$ % ВВ, то начальная скорость реакции превышает 10^7 с⁻¹. Оба эти факта — отсутствие периода индукции и высокая начальная скорость разложения — свидетельствуют в пользу того, что детонационный фронт в нитрометане устойчив.

ДЕТОНАЦИЯ СМЕСИ НИТРОМЕТАН/МЕТАНОЛ

В качестве разбавителя для НМ использовался метанол (CH_3OH) плотностью 0.791 г/см³ (20°C). Смеси готовили непосредственно перед опытом.

В этих смесях нитрометан рассматривается как окислитель, а метанол — как горючее. Детонационные свойства этой смеси монотонно меняются с увеличением концентрации метанола. Профили скорости при малой концентрации метанола представлены на рис. 5. Видно, что при содержании метанола 5 % профиль скорости практически такой же, как и для чистого нитрометана (см. рис. 1). Появляются лишь

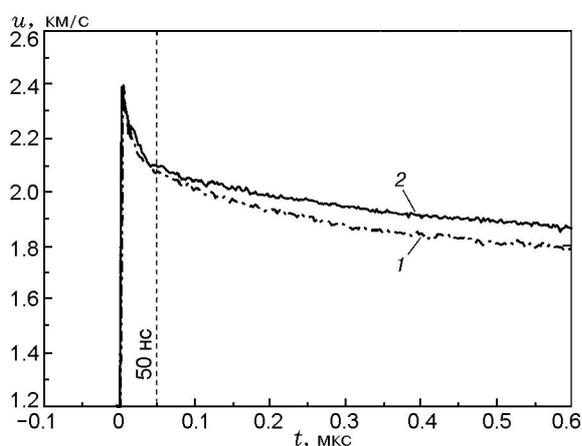


Рис. 4. Скорость границы НМ — вода при различных условиях инициирования заряда:

внутренний диаметр полиэтиленовой оболочки 36 мм; 1 — инициирование НМ зарядом флегматизированного гексогена АIX-1 высотой 40 мм, 2 — аналогичным зарядом тротила

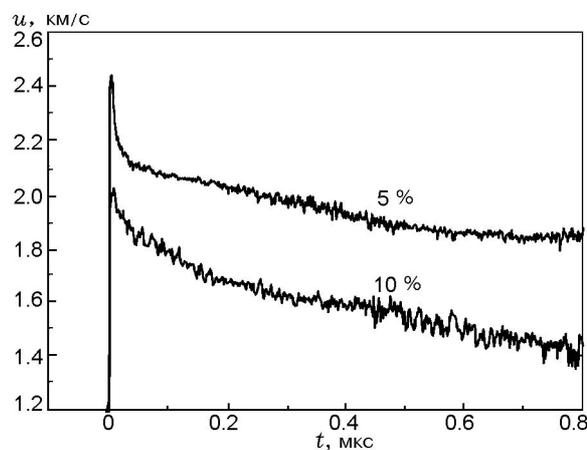


Рис. 5. Профили скорости границы НМ/метанол — вода при концентрации метанола 5 % и 10 %

слабо выраженные высокочастотные осцилляции в волне разгрузки. При увеличении концентрации метанола до 10 % амплитуда осцилляций увеличивается, причем они отчетливо проявляются как в разгрузке, так и в зоне реакции. Поскольку возмущения детонационного фронта не осредняются алюминиевой фольгой толщиной 7 мкм, то амплитуда неоднородностей сопоставима по величине с толщиной фольги. Их поперечный размер примерно на порядок больше [1], т. е. не превышает 100 мкм. Возмущения, таким образом, остаются малыми по сравнению с шириной зоны химической реакции. Действительно, в растворе с 10 % метанола характерное время реакции больше 100 нс и соответствующая ширина зоны реакции превышает 500 мкм, что значительно превосходит характерный размер неоднородностей. Поэтому при небольших добавках разбавителя детонационная волна в смеси НМ/метанол описывается классической моделью детонации, в которой на основное течение накладываются мелкомасштабные осцилляции.

Дальнейшее увеличение концентрации метанола приводит к увеличению размера неоднородностей. В растворах с 20 % метанола возмущения скорости столь значительны, что интенсивность отраженного лазерного излучения падает практически до нуля в момент выхода ударной волны на границу фольга — водяное окно. Поэтому в опытах с концентрацией метанола в смеси 20 % и выше использовалась фольга толщиной 400 мкм. Как видно из результатов экспериментов, приведенных на рис. 6, 7, профили скорости при этом сглаживаются. Это означает, что размер неоднородностей меньше толщины фольги, т. е. порядка 100 мкм. При этом их поперечный размер около 1 мм, что сопоставимо с шириной зоны химической реакции. Столь крупные неоднородности должны фиксироваться скоростными фоторегистраторами, что и наблюдалось в работе [6].

Следует отметить, что воспроизводимость результатов при больших концентрациях метанола ухудшается. Особенно это касается течения в зоне реакции. Например, амплитуда химика при 30 % метанола в смеси оказалась выше, чем при 20 % (см. рис. 6), тогда как ситуация, казалось бы, должна быть обратной. Скорее всего, это связано с тем, что размер неоднородностей в поперечном направлении осциллирующего детонационного фронта превышает диаметр пятна (≈ 100 мкм), на которое фокуси-

руется зондирующий лазерный луч.

Для смеси НМ/метанол была найдена критическая концентрация метанола, при превышении которой детонация становится невозможной. Она равна 35 % (см. рис. 7). Такое же значение критической концентрации получено с помощью электромагнитного метода авторами [6]. На рис. 7 видно, что при критической концентрации осцилляции скорости столь велики, что не сглаживаются фольгой толщиной 400 мкм. То есть, как и отмечалось в работе [1], описание предельных режимов детонации жидких ВВ возможно только при рассмотрении пульсирующего детонационного фронта.

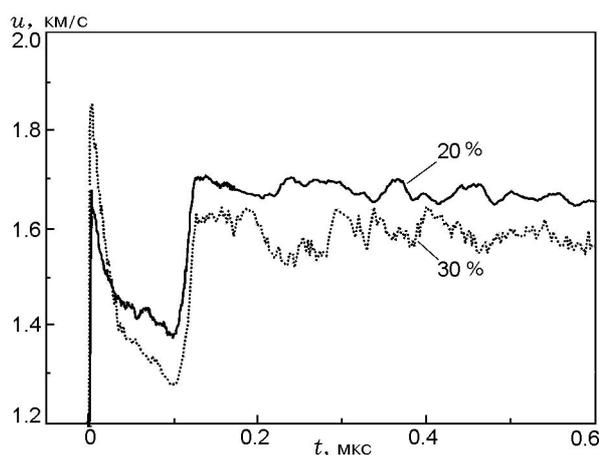


Рис. 6. Профили скорости границы НМ/метанол — вода при концентрации метанола 20 % и 30 %

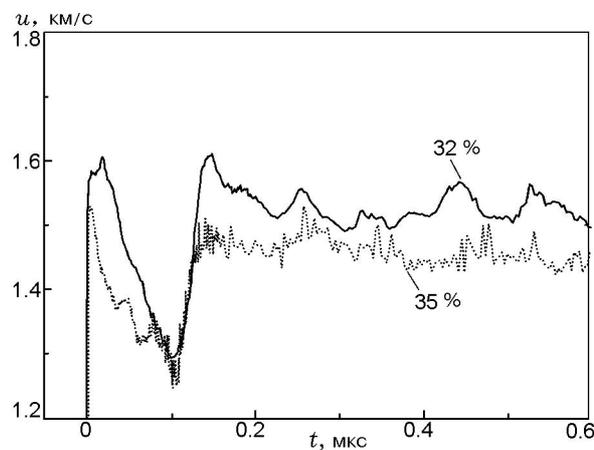


Рис. 7. Профили скорости границы НМ/метанол — вода при концентрации метанола 32 % и 35 %

Удивительным, тем не менее, является тот факт, что в смесях НМ/метанол надежно регистрируется химпик вплоть до критической концентрации. При этом, как и в чистом НМ, период индукции отсутствует, и максимальная скорость реакции наблюдается непосредственно за ударным скачком. И если в опытах с концентрацией метанола в смеси 20 ÷ 35 % утверждение об отсутствии периода индукции может показаться не очень убедительным из-за деформации профиля скорости в фольге толщиной 400 мкм, то в опыте с 10 % метанола (см. рис. 5) это очевидно. Отсутствие периода индукции не позволяет переносить представления о тепловом взрыве на закономерности разложения ВВ в детонационных волнах. Тем не менее, как показано в работе [1], в рамках такого подхода удается объяснить, по крайней мере на качественном уровне, некоторые явления, связанные с возникновением и распространением пульсирующего детонационного фронта в жидких ВВ. Однако корректное количественное описание неустойчивых детонационных режимов возможно только при рассмотрении реальной кинетики, в которой начальная скорость реакции имеет максимальное значение.

В каждом опыте измерялась скорость детонации смеси НМ/метанол, зависимость которой от концентрации метанола приведена на рис. 8. Показаны результаты авторов данной статьи, результаты измерения электромагнит-

ным методом из работы [6] и результаты расчета по схеме [7]. Незначительное расхождение экспериментальных данных (зависимостей 2 и 1), практически не превышающее погрешности измерений, наблюдается лишь при концентрации метанола в смеси выше 20 %. Возможно, это связано с различным положением регистрирующих датчиков относительно инициирующей ударной волны. Большой участок выхода детонационной волны на стационарный режим в разбавленных смесях мог повлиять на точность измерений. В любом случае подобное согласие следует считать хорошим. В то же время расчетная зависимость лежит заведомо выше экспериментальных данных.

Измеренные параметры детонации смеси НМ/метанол: плотность (ρ_0), скорость детонации (D), массовая скорость ($u_{чж}$) и давление ($p_{чж}$) в точке Чепмена — Жуке, а также характерное время реакции (τ) — представлены в таблице. Параметры в химпике не определялись, так как для этого необходимо было провести эксперименты с более тонкой фольгой, что из-за сильной неустойчивости детонационного фронта оказалось невозможным. Исключения составляют смеси с малой концентрацией метанола — 5 и 10 % (см. рис. 5), где использовалась фольга толщиной 7 мкм. Для состава с 5 % метанола получены значения массовой скорости и давления в химпике 2.60 ± 0.1 км/с и 18.5 ± 1.0 ГПа соответственно; для смеси с концентрацией метанола 10 % — 2.3 ± 0.1 км/с и 14.5 ± 1.0 ГПа.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что детонационная волна в нитрометане либо устойчива, либо имеет амплитуду возмущений не выше 1 мкм и не разрешается методикой. Заметные осцилляции ско-

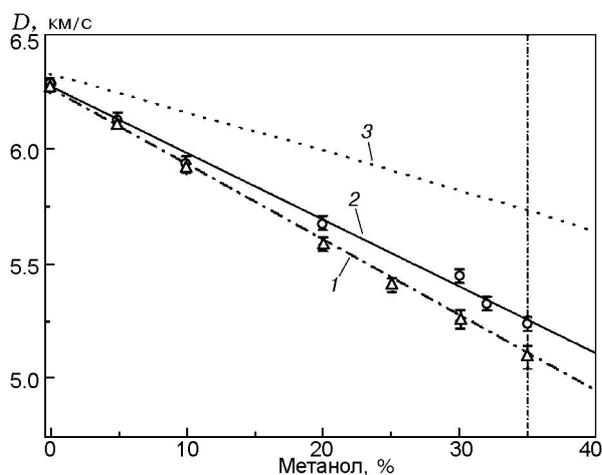


Рис. 8. Зависимость скорости детонации смеси НМ/метанол от концентрации метанола:

1 — [6], 2 — результаты данной работы, 3 — расчет, вертикальная штрихпунктирная линия — критическое значение концентрации метанола

Параметры детонации в смеси НМ/метанол

Состав НМ/метанол	ρ_0 , г/см ³	D , км/с	$u_{чж}$, км/с	$p_{чж}$, ГПа	τ , мкс
100/0	1.140	6.3	1.80	13.0	≈0.05
95/5	1.114	6.13	1.80	12.6	≈0.10
90/10	1.088	5.94	1.5	9.5	≈0.15
80/20	1.045	5.68	1.5	8.9	≈0.15
70/30	1.000	5.45	1.45	7.9	≈0.20
68/32	0.995	5.33	1.33	7.08	≈0.20
65/35	0.985	5.24	1.31	6.77	≈0.20

рости, соответствующие амплитуде возмущений порядка 10 мкм, появляются при разбавлении нитрометана 10 % метанола. Характерное время реакции нитрометана составляет примерно 50 нс. Причем форма химпика соответствует случаю, когда максимальная скорость реакции реализуется непосредственно за ударным скачком, т. е. период индукции отсутствует.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С., Шведов К. К. Детонационные волны в конденсированных средах. — М.: Наука, 1970.
2. Воскобойников И. М., Афанасенко А. Н., Богомолов В. Н. Обобщенная ударная адиабата органических жидкостей // Физика горения и взрыва. — 1967. — Т. 3, № 4. — С. 585–593.
3. Engelke R., Vdzil J. V. A study of the steady-state reaction-zone structure of a homogeneous and a heterogeneous explosive // Phys. Fluids. — 1983. — V. 26. — P. 1210–1221.
4. Фикетт У. Введение в теорию детонации. — М.: Мир, 1989.
5. Sheffield S. A., Engelke R., Alcon R. R., Gustavsen R. L., Robbins D. L., Stahl D. B., Stacy H. L., Whitehead M. C. Particle velocity measurements of the reaction zone in nitromethane // Proc. Twelfth Intern. Detonation Symp., San Diego, USA. — 2002. — P. 159–166.
6. Колдунов С. А., Ананьин А. В., Гаранин В. А., Сосиков В. А., Торунов С. И. Детонационные характеристики разбавленных жидких взрывчатых веществ: смеси нитрометана с метанолом // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 73–79.
7. Махов М. Н., Пепекин В. И., Лебедев Ю. А. Метод расчета параметров детонации взрывчатых веществ // V Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву: тез. докл. — Черногоровка, 1977. — С. 88.

Поступила в редакцию 7/X 2011 г.