

УДК 534.222.2

ДЕТОНАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗБАВЛЕННЫХ ЖИДКИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ: СМЕСИ НИТРОМЕТАНА С НИТРОБЕНЗОЛОМ

С. А. Колдунов, А. В. Ананьин, В. А. Гаранин, С. И. Торунов

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

С использованием электромагнитного метода определен набор данных, характеризующих процесс детонации в смесях нитрометана с нитробензолом. Установлена зависимость давления продуктов детонации от концентрации нитробензола. В экспериментах по подрыву смесей в стальных трубах различного диаметра получена информация о влиянии степени разбавления нитрометана нитробензолом на способность детонировать. Результаты работы сопоставлены с результатами выполненных ранее аналогичных исследований смесей нитрометана с метанолом.

Ключевые слова: параметры детонации, нитрометан, концентрационный предел, электромагнитный метод.

ВВЕДЕНИЕ

Тот факт, что разбавление жидкого взрывчатого вещества (ВВ) невзрывчатой (инертной) жидкостью приводит в итоге к падению скорости детонации и росту критического диаметра [1–3 и др.], ставит вопрос (по аналогии с взрывчатыми газовыми смесями) о пределе распространения детонации по концентрации (ПДК) и о механизме его реализации в подобного рода жидких смесях. Были основания считать, что наиболее достоверные значения предельных концентраций можно установить с помощью экспериментальных зависимостей критического диаметра детонации (d_f) от концентрации (C) невзрывчатого компонента. Однако А. Н. Дремин, рассматривая ПДК с позиции срыва реакции тепловыделения волнами разрежения, пришел к выводу [4], что истинный предел детонации по концентрации при разбавлении жидкого ВВ невзрывчатой жидкостью носит абсолютный характер и не может быть установлен ни одним из известных в настоящее время методов, в том числе по зависимости $d_f(C)$. Абсолютному пределу отвечает такое содержание невзрывчатого компонента, выше которого смесь неспособна детонировать в принципе, несмотря на сколь угодно благоприятные условия для распространения процесса (бесконечный диаметр, жесткая оболочка и т. д.). Согласно [4] абсолютный предел наступит тогда, когда по мере разбавле-

ния ВВ давление продуктов детонации в состоянии Чепмена — Жуге (p_{CJ}) сравняется с критическим давлением ударно-волнового инициирования (p_{cr}). Исходя из условия $p_{CJ} = p_{cr}$ предельную концентрацию предложено определять по точке пересечения зависимостей $p_{CJ}(C)$ и $p_{cr}(C)$. Ранее для смесей нитрометана с метанолом было показано [5], что данные, необходимые для построения зависимости $p_{CJ}(C)$, могут быть получены с помощью электромагнитного метода. Целью настоящей работы является получение такой зависимости, а также информации по детонационной способности смесей нитрометана (НМ) с нитробензолом (НБ).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследовались составы НМ/НБ с массовым соотношением компонентов от 85/15 до 52/48. Постановка и условия эксперимента были такими же, как и в работе [5] при исследовании смесей нитрометана с метанолом. Смеси готовили из нитрометана и нитробензола с плотностями 1.136 и 1.202 г/см³ и показателями преломления 1.3816 и 1.5600 соответственно. Скорость детонации нитрометана 6.27 ± 0.02 км/с. В экспериментах температура растворов поддерживалась на уровне $18 \div 22$ °С. Для записи профиля массовой скорости $u(t)$ использовался электромагнитный метод. Напряженность магнитного поля при измерениях массовой скорости на стационарной электромагнитной установке находилась в преде-

Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра (проект № 3394).

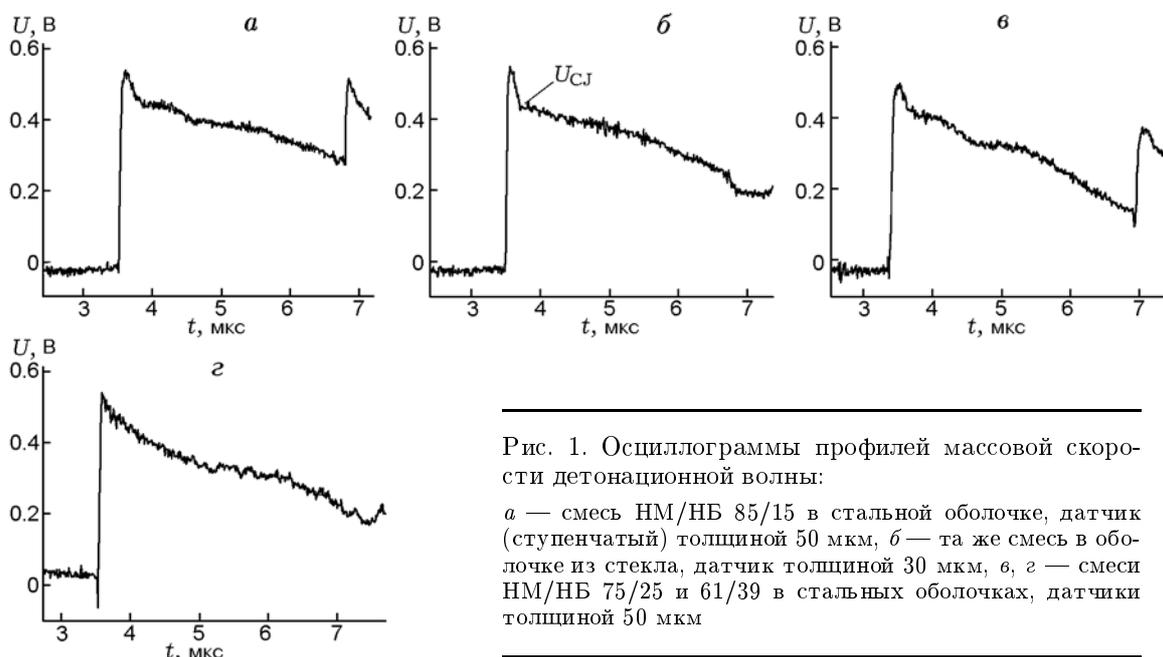


Рис. 1. Осциллограммы профилей массовой скорости детонационной волны:

a — смесь НМ/НБ 85/15 в стальной оболочке, датчик (ступенчатый) толщиной 50 мкм, *б* — та же смесь в оболочке из стекла, датчик толщиной 30 мкм, *в, г* — смеси НМ/НБ 75/25 и 61/39 в стальных оболочках, датчики толщиной 50 мкм

лах $315 \div 320$ Э и контролировалось в каждой серии опытов.

Смеси с содержанием нитробензола до 43 % устойчиво (без затухания) детонировали в оболочках из нержавеющей (немагнитной) стали с внутренним диаметром $d = 50$ мм и толщиной стенок 3 мм. Надежное инициирование осуществлялось зарядом прессованного тротила диаметром 60 мм через экран из плексигласа толщиной 6 мм. Электромагнитные датчики из алюминиевой фольги с площадью рабочей поверхности 10×10 мм были установлены на расстоянии $120 \div 130$ мм от плексигласа. В основном использовались датчики толщиной 30 и 50 мкм. База измерения скорости детонации D с помощью ступенчатых датчиков составляла $20 \div 25$ мм.

Примеры осциллограмм профиля массовой скорости $u(t)$, регистрируемых в смесях НМ/НБ, представлены на рис. 1.

Важно отметить, что, как и в смесях с метанолом, при пульсирующем фронте детонации на осциллограммах $u(t)$ регистрируется характерный для профиля детонационной волны пик. Это позволяет выделить состояние Чепмена — Жуге и определить массовую скорость продуктов детонации u_{CJ} и время превращения вещества во фронте детонационной волны t_{CJ} . Знание этих величин и скорости детонации позволяет рассчитать давление про-

дуктов детонации p_{CJ} по формуле закона сохранения импульса $p_{CJ} = \rho_0 D u_{CJ}$, а также показатель политропы продуктов детонации по соотношению $n = (D/u_{CJ} - 1)$.

Влияние разбавления нитрометана нитробензолом на критический диаметр детонации изучалось в опытах по подрыву смесей различной концентрации в стальных трубах с внутренним диаметром 13, 22, 30, 50 и 82 мм и толщиной стенок 3 мм. Оболочки заполнялись на всю исходную длину — от $15d$ до $5d$. Факт прохождения (незатухания) детонации устанавливался с использованием метода пластины-свидетеля, электроконтактного метода измерения скорости фронта и щелевой фоторазвертки процесса с торца заряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Полученные электромагнитным методом данные, характеризующие детонационный процесс в смесях НМ/НБ, приведены в таблице.

Массовые скорости u_{CJ} в таблице являются средними значениями 4–6 измерений с максимальным отклонением от экспериментальных до $\pm 1.5\%$. Скорости детонации определены непосредственно по линейной зависимости $D = 6.26 - 1.92\alpha$ [км/с], при помощи которой аппроксимируются результаты измерений (α — массовая доля разбавителя). График этой зави-

Параметры детонации смесей НМ/НБ

Состав НМ/НБ	ρ_0 , г/см ³	D , км/с	$u_{СД}$, км/с	$p_{СД}$, ГПа	$t_{СД}$, мкс	n
85/15	1.145	5.98	1.43	9.8	0.22 ÷ 0.26	3.2
75/25	1.152	5.79	1.42	9.5	0.26 ÷ 0.29	3.1
70/30	1.155	5.69	1.41	9.2	0.26 ÷ 0.29	3.0
64/36	1.159	5.58	1.40	9.1	0.27 ÷ 0.30	3.0
61/39	1.161	5.52	1.40	9.0	0.27 ÷ 0.30	3.0

симости вместе с данными эксперимента приведены на рис. 2.

Для вычисления давления $p_{СД}$ и показателя политропы n использованы табличные значения начальной плотности ρ_0 и скоростей D и $u_{СД}$. Изменение давления $p_{СД}$ с ростом содержания нитробензола в смеси выражается ли-

нейной зависимостью $p_{СД}(\alpha) = 10.33 - 3.60\alpha$ [ГПа]. Показатель политропы для смесей, как видно из таблицы, не превышает значений, характерных для продуктов детонации конденсированных ВВ. При этом ширина зоны реакции a , оцененная по формуле $a = (D - u_{СД})t_{СД}$, как можно было ожидать, несколько возрастает с разбавлением и лежит в интервале 1.1 ÷ 1.2 мм.

Приведенные на рис. 3 фоторазвертки процесса, наблюдаемого с торца заряда, демонстрируют пульсирующий (неоднородный) характер превращения вещества во фронте детонации и специфическую картину прекращения процесса при достижении ПДК в смеси НМ/НБ в металлической (жесткой) оболочке. В этом случае, в отличие от слабой оболочки, отсутствует непрерывное сокращение детонационного фронта с боковой поверхности, а имеют место срыв реакции и практически одновременное разрушение фронта по всей площади [1].

Данные по влиянию разбавления нитрометана нитробензолом на детонационную способность приведены на рис. 4. Из зависимости критического диаметра детонации от содержания разбавителя следует, что смеси НМ/НБ сохраняют способность детонировать при большем массовом содержании нитробензола (не менее 46 %) по сравнению с метанолом (около 40 %).

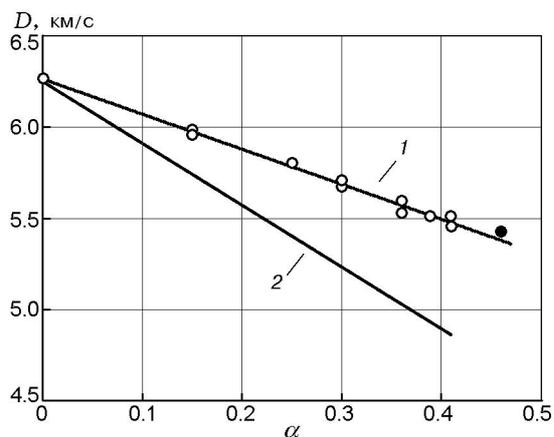


Рис. 2. Зависимость скорости детонации от массовой доли разбавителя:

1 — смесь НМ/НБ, 2 — смесь НМ/М (данные [5]), \circ — заряды в стальной оболочке диаметром 50 мм, \bullet — стальная оболочка диаметром 82 мм (электроконтактные измерения)

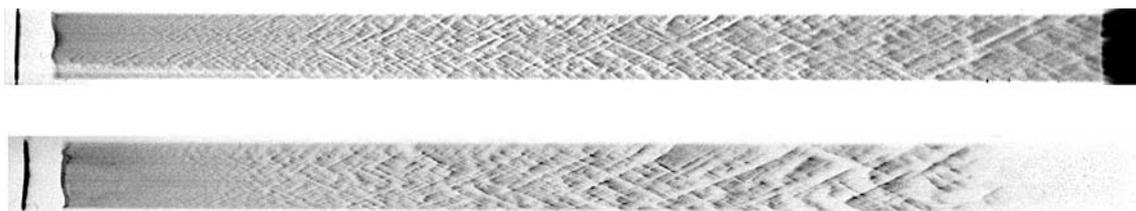


Рис. 3. Фоторазвертки (негатив) прохождения детонационного фронта в смесях НМ/НБ в стальной оболочке с внутренним диаметром 22 мм и длиной 200 мм:

вверху — смесь 66/34, детонация распространяется с выходом на свободную поверхность; внизу — смесь 64/36, процесс затухает; темные полосы слева — момент входа ударной волны в экран

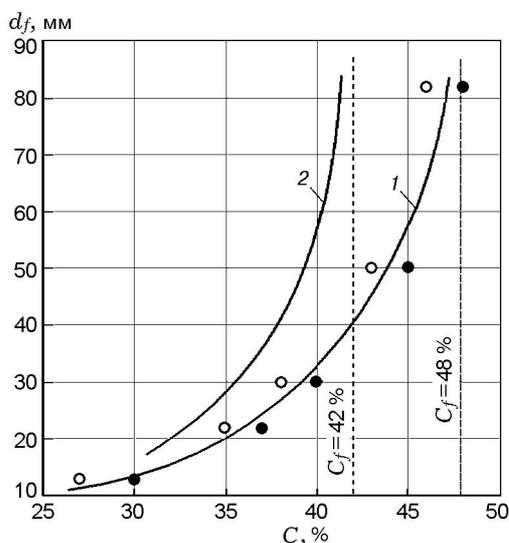


Рис. 4. Результаты опытов по исследованию детонационной способности смесей НМ/НБ (1) и НМ/М (2, данные [5]) в стальных оболочках толщиной 3 мм:

○ — детонация, ● — детонация затухает

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разбавление нитрометана нитробензолом, так же как и метанолом [5], приводит к неустойчивости детонационного фронта, снижению параметров детонации и росту критического диаметра. При некоторой степени разбавления критический диаметр катастрофически возрастает, т. е. смеси теряют способность детонировать, по крайней мере в реальных условиях. Это значит, что для подобного рода смесей существует предел распространения детонации по концентрации. Интерес представляют отличия в закономерностях ослабления детонационного процесса и достижения ПДК в зависимости от свойств разбавляющих жидкостей. Найдено, что в сравнении с метанолом разбавление нитробензолом приводит к менее интенсивному падению параметров детонации. В итоге, согласно опытам по подрыву смесей в стальных трубах, нитрометан сохраняет способность детонировать при большем содержании нитробензола, чем метанола.

Характер изменения параметров процесса, т. е. падение скорости фронта D и давления продуктов детонации p_{CJ} с ростом концентрации разбавителя C , в случае смесей НМ/НБ описывается линейными зависимостями. В смесях НМ/М такому спаду следует только скорость D . Линейная же аппроксимация резуль-

татов по давлению p_{CJ} оказалась затруднительной из-за явной тенденции к замедлению темпа их падения с приближением к ПДК.

Тот факт, что параметры детонации в смесях НМ/НБ выше, чем в смесях НМ/М, может быть обусловлен рядом причин. Наиболее очевидной представляется более высокая начальная энергоёмкость смесей из-за наличия нитрогруппы в составе молекулы нитробензола. Действительно, расчеты показывают, что теплота взрыва Q в смесях нитрометана с нитробензолом всегда выше, чем в смесях с метанолом. При этом различие между теплотами увеличивается с разбавлением. В частности, для смесей НМ/М 58/42 и НМ/НБ 52/48, которые соответствуют ПДК по критическому диаметру, значения Q равны соответственно 670 и 871 ккал/кг (для нитрометана $Q \approx 1080$ ккал/кг). В качестве дополнительных предпосылок для реализации более высоких параметров детонации в смесях НМ/НБ следует рассматривать большие значения начальной плотности и скорости звука. Однако именно энергетические преимущества позволяют смесям НМ/НБ сохранить способность детонировать при большем массовом разбавлении.

Отмеченные выше причины соответствуют термодинамическому (макроскопическому) уровню рассмотрения. Однако, исходя в целом из кинетической природы всех известных пределов детонации жидких (гомогенных) сред, в том числе ПДК [4, 6], следует поставить вопрос о том, каким образом присутствие посторонних молекул сказывается на возникновении и развитии энерговыделения собственно нитрометана как основного энергосодержащего компонента. В этой связи необходимо обратить внимание на различия не только плотностей жидкостей, но и молекулярных масс и структур молекул нитробензола и метанола. Более высокие плотность и молекулярная масса нитробензола должны приводить к тому, что при близких концентрациях количество молей разбавителя (N) в смеси НМ/НБ будет меньше. Так, в смесях НМ/М 58/42 и НМ/НБ 52/48, характеризующихся резким увеличением критических диаметров детонации, значения N равны 1.380 и 0.458 соответственно. Поэтому можно полагать, что в смесях с нитробензолом характерные размеры локальных объемов (частиц) с преобладанием молекул собственно нитрометана будут больше, чем в смесях с метанолом. Это обстоятельство, вообще говоря, долж-

но способствовать развитию очагов химического самовоспламенения (теплового взрыва), эффективных с точки зрения генерации трехударных конфигураций. Такие конфигурации, являясь элементами структуры пульсирующего фронта, включают мелкомасштабные детонационные фронты, которые распространяются в поперечных направлениях и обеспечивают наиболее полное превращение исходного вещества в продукты детонации [6, 7]. Отсутствие условий для воспроизведения трехударных конфигураций означает разрушение основного детонационного фронта, т. е. прекращение детонации. Если исходить из массовых концентраций, то подобного рода неблагоприятная ситуация должна возникать прежде всего при разбавлении нитрометана метанолом. Однако смеси НМ/М, в отличие от смесей НМ/НБ, сохраняют способность детонировать, когда объемное содержание разбавителя уже превышает содержание детонационноспособного компонента. При этом с приближением к ПДК наблюдается даже тенденция к замедлению темпа снижения давления p_{CJ} .

Из общих соображений оба этих нетривиальных результата должны рассматриваться как указание на то, что с увеличением содержания метанола сохраняются условия для эффективного энерговыделения в пределах детонационного фронта. Можно предположить, например, что увеличение метанола (как менее плотного и более сжимаемого компонента) позволяет сохранять объемный ударный разогрев на уровне, достаточном для химического превращения нитрометана. С другой стороны, учитывая известную общность молекулярных структур метанола и нитрометана, при определенном соотношении компонентов в смеси можно ожидать, что в условиях ударного сжатия будет протекать активное межмолекулярное химическое взаимодействие компонентов с энергетическим выходом. Отметим в этой связи, что найденные в экспериментах времена реакции t_{CJ} в детонационных волнах в обеих смесях отличаются мало, но оказываются меньше в смесях нитрометана с метанолом. Не менее важно также, что смеси НМ/М способны детонировать при заметно меньшем потенциальном запасе химической энергии в сравнении с НМ/НБ. То есть энергетический фактор, при всей его важности для детонации как самоподдерживающегося волнового процесса, не является определяющим.

Регистрация в нитрометане, разбавленном невзрывчатой жидкостью, профилей детонационной волны с характерным пиком (химпик, или пик Неймана) является важным результатом, который свидетельствует, в принципе, о том, что при неоднородном развитии превращения и негладкости передней границы детонационного фронта реализуется состояние Чепмена — Жуге. Согласно гидродинамической теории детонации это состояние определяет отбор скорости детонации и, по существу, определяет значения всех параметров детонации как стационарного самоподдерживающегося волнового процесса. Именно наличие пика на осциллограммах профиля массовой скорости позволяет выделить состояние (точку) Чепмена — Жуге и получить достаточно большой объем данных, характеризующих детонационный процесс в исследуемых смесях. Здесь следует отметить, что необходимость существования конечной области повышенных параметров расширяющегося реагирующего потока, достигающего звуковой скорости, была обоснована в одномерной теории детонации Зельдовича — Неймана — Дёринга. В этой теории передняя граница детонационной волны считается гладкой плоской поверхностью ударного сжатия. Интенсивность ударного сжатия определяет характер и длительность превращения вещества в детонационной волне, или ширину детонационного фронта. Скорость распространения детонации находится в соответствии с кривой Гюгонио, т. е. с параметрами ударного сжатия на пике (в точке) Неймана.

Однако в силу негладкости передней границы пульсирующего фронта детонации в исследуемых смесях параметры состояния на этой границе не могут находиться в однозначном соответствии с кривой Гюгонио исходного вещества. С этой точки зрения понятие точки Неймана теряет свой изначальный физический смысл. Очевидно, с данными обстоятельствами связан тот факт, что расчетные скорости детонации для смесей НМ/М и НМ/НБ всегда превышают экспериментальные значения [3, 5]. С другой стороны, результаты настоящих исследований показывают, что волновые скорости для этих смесей, полученные при постановке в $(D-u)$ -адиабаты максимально возможных значений массовой скорости (на фронте осциллограмм), оказываются ниже экспериментальных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдение пульсирующего фронта в смесях нитрометана с инертными жидкостями было одним из первых очевидных фактов, не соответствующих исходным положениям одномерной теории детонации применительно к конденсированным гомогенным средам как наиболее подходящим для этой теории [1]. В этой связи возникает вопрос о необходимости, по крайней мере, корректировки правила отбора скорости для получения достоверных данных как в эксперименте, так и путем вычислений с использованием соотношений, которые вытекают непосредственно из законов сохранения. При рассмотрении этих вопросов была обоснована возможность получения осредненных величин, характеризующих состояние потока, которые не входят в очевидное противоречие с законами сохранения [8]. Был сделан важный в практическом отношении вывод: поскольку отбор скорости осуществляется благодаря образованию состояния Чепмена — Жуге в процессе расширения реагирующего потока, то регистрация, например, профиля массовой скорости дает значения, которые в рамках законов сохранения могут быть использованы для определения параметров этого состояния. Здесь следует отметить, что практическая возможность реализации электромагнитного метода подразумевает получение осредненных значений скорости потока при неоднородном по площади фронте нагружения. Это позволяет считать, что давления p_{CJ} , вычисленные по формуле закона сохранения импульса, достаточно адекватно характеризуют состояние Чепмена — Жуге в исследуемых смесях.

Несмотря на то, что имеются факты, которые не удовлетворяют исходным положениям классической одномерной теории детонации или не могут найти объяснения с позиции этой теории, необходимо отметить следующее. Термогидродинамический подход, составляющий основу теории Зельдовича — Неймана — Дёринга, до настоящего времени обеспечивает успешное моделирование и практическое использование детонационных процессов и в целом остается основой для развития теории детонации [7, 9, 10]. Естественно, что во многом ставшие универсальными положения и понятия классической одномерной теории, такие, например, как отбор скорости детонации, конечная ширина детонационного фронта (зоны релаксации), по мере накопления знаний о явле-

нии могут и должны претерпевать уточнения и дополнения (и по смыслу, и по функциям), но не должны исключаться из рассмотрения. В частности, как уже отмечалось, для детонации с пульсирующим (неустойчивым) фронтом в разбавленных жидких ВВ именно давление p_{CJ} определяет наступление истинного и абсолютного по характеру предела распространения детонации по концентрации [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С., Шведов К. К. Детонационные волны в конденсированных средах. — М.: Наука, 1970.
2. Kusakabe M., Fujiwara Sh. Effects of liquid diluents of detonation propagation in nitromethane // Proc. of 6th Symp. (Intern.) on Detonation. — San Diego, USA, 1976. — P. 133–142.
3. Presles H. N., Brochet C., Kato Y., Tanaka K. Influence of additives on nitromethane detonation characteristics // Proc. of 7th Symp. (Intern.) on Detonation. — Annapolis, USA, 1981. — P. 583–588.
4. Dremín A. N. On the limit of detonation on concentration of liquid explosives mixtures with nonexplosive diluents // Proc. of 13th Symp. (Intern.) on Detonation. — Norfolk, USA, 2006. — P. 720–724.
5. 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.
6. Dremín A. N. Toward Detonation Theory. — N.Y.: Springer, 1999.
7. Дремин А. Н. Открытия в исследовании детонации молекулярных конденсированных взрывчатых веществ в XX веке // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 6. — С. 31–44.
8. Трофимов В. С., Дремин А. Н. К обоснованию правила отбора для скорости детонации // Физика горения и взрыва. — 1966. — Т. 2, № 3. — С. 19–30.
9. Шведов К. К. Обобщенная гидродинамическая модель детонации конденсированных ВВ // XI Харитоновские тематические научные чтения. — Саров: ВНИИЭФ, 2009. — С. 175–182.
10. Трофимов В. С. Обобщение гидродинамической теории детонации на случай турбулентного движения среды. Часть I. Уравнения турбулентного ударно-волнового процесса // Взрывное дело. № 103/60. — М.: МВК по взрывному делу, 2010. — С. 3–15.

Поступила в редакцию 28/II 2011 г.