

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛН В ТЕТРАНИТРОМЕТАНЕ И ЕГО СМЕСЯХ С МЕТАНОЛОМ

В. М. Мочалова, А. В. Уткин, В. А. Гаранин, С. И. Торунюв

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка

С использованием лазерного интерферометра VISAR проведены измерения профилей массовой скорости в стационарных детонационных волнах в тетранитрометане и его смесях с метанолом. Показано, что в экспериментах с тетранитрометаном давление в химике в 1.7 раза превышает давление Чепмена — Жуге. При исследовании смесей с концентрацией метанола, близкой к стехиометрической, устойчивость детонационного фронта сохраняется, но наблюдается резкое уменьшение амплитуды химика и уширение ударного скачка, что, возможно, обусловлено разложением взрывчатого вещества во фронте. Увеличение концентрации метанола до 50 % приводит к потере устойчивости детонационного фронта, проявляющейся в появлении осцилляций на профилях массовой скорости.

Ключевые слова: детонационная волна, тетранитрометан, метанол, химик, устойчивость фронта детонации.

ВВЕДЕНИЕ

Протекание химической реакции в ударно-сжатом гомогенном взрывчатом веществе (ВВ) имеет тепловую природу, и начальная скорость разложения является сильной функцией энергии активации, которая для жидких ВВ может меняться в широком диапазоне посредством добавления в них различных разбавителей. Поскольку именно начальная скорость существенно влияет на структуру детонационной волны, устойчивость и пределы ее распространения, то экспериментальное определение начальной скорости дает важную информацию для прогнозирования детонации жидких ВВ. В данной работе с использованием лазерного интерферометра VISAR, имеющего наносекундное разрешение, проведено экспериментальное исследование структуры зоны реакции в детонационных волнах, распространяющихся в тетранитрометане (ТНМ) и смеси ТНМ/метанол. Интерес к этому жидкому ВВ обусловлен, в частности, тем, что в ТНМ детонационный фронт устойчив, тогда как добавление более 50 % метанола приводит к появлению осцилляций на фронте волны. Поэтому исследование растворов ТНМ/метанол представляет не только самостоятельный интерес, но и позволяет проанализировать возможности применения интерферометрической методики для изучения закономерностей развития гидродинамической

неустойчивости в химически активных средах при ударно-волновом нагружении.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Схема экспериментов показана на рис. 1. В опытах использовался тетранитрометан с начальной плотностью $\rho_0 = 1.64 \text{ г/см}^3$ и скоростью детонации $D = 6.4 \text{ км/с}$ [1, 2]. Смеси ТНМ/метанол готовились непосредственно перед опытом. Образец помещался в полиэтиленовую оболочку, внутренний диаметр которой 40 мм, толщина стенки 2 мм. Длина образца 100 мм. Инициирование детонации осуществлялось прессованным зарядом флегматизированного гексогена, который отделялся от жидкого ВВ алюминиевым экраном толщиной 3 мм. При этом в исследуемое ВВ входила ударная волна амплитудой $\approx 15 \text{ ГПа}$ и длительно-

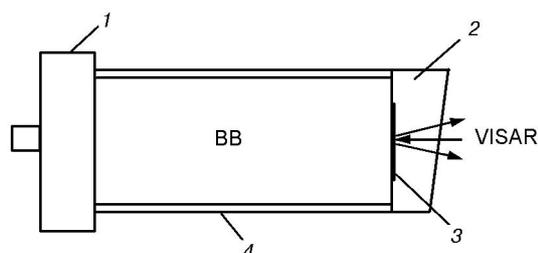


Рис. 1. Схема экспериментов:

1 — прессованный заряд флегматизированного гексогена, 2 — водяное окно, 3 — алюминиевая фольга, 4 — полиэтиленовая оболочка образца ВВ

стью несколько микросекунд. Зондирующее излучение отражалось от алюминиевой фольги, расположенной между торцом заряда и водяным окном. При отработке методики толщина фольги изменялась от 7 до 400 мкм, но основная часть экспериментов проведена с фольгой толщиной $h = 7$ мкм. Диаметр пятна, фокусируемого на фольгу, составлял ≈ 100 мкм. Постоянная интерферометра равнялась 305 м/с. Учитывалась также поправка на зависимость коэффициента преломления материала окна от плотности, возникающая при отклонении от эмпирического соотношения Глэдстона — Дэйла [3]. Точность определения скорости составляла ± 10 м/с независимо от ее абсолютного значения. Измеренная в экспериментах скорость движения поверхности фольги, граничащей с водой, отражает все детали структуры зоны реакции в детонационной волне.

ТЕТРАНИТРОМЕТАН

Измеренные профили скорости в экспериментах с ТНМ приведены на рис. 2, 3. В зоне реакции стационарной детонационной волны регистрируется течение, соответствующее классической теории детонации [4]. Как видно на рис. 2, после ударного скачка наблюдается спад скорости на границе фольга — вода, длительность и амплитуда которого определяются параметрами химпика в ТНМ. Последующий рост скорости обусловлен циркуляцией волн сжатия и разрежения в фольге. По мере распространения по фольге пик скорости затухает, увеличение толщины фольги от 100 до 400 мкм приводит к уменьшению амплитуды пика примерно на 150 м/с. Поэтому для точного определения амплитуды химпика необходимо использование более тонкой фольги. В экспериментах, выполненных ранее в аналогичной постановке для прессованных ВВ [5], минимальная толщина фольги составляла $h = 100$ мкм и неоднородность исследовавшихся составов не позволяла ее уменьшить при использовании водяных окон. Применение окон из LiF дало возможность снизить толщину фольги до $h = 50$ мкм [6], что является, по-видимому, физическим пределом для прессованных ВВ с характерным размером частиц порядка 100 мкм, так как в случае, когда толщина фольги становится сравнимой со средним размером зерна, воспроизводимость результатов резко падает.

Для жидких ВВ ситуация оказалась иной. В зависимости от кинетики разложения за

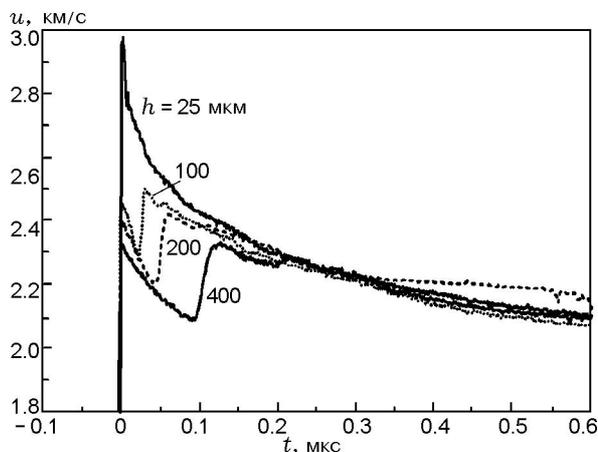


Рис. 2. Скорость границы «алюминиевая фольга — водяное окно» для ТНМ

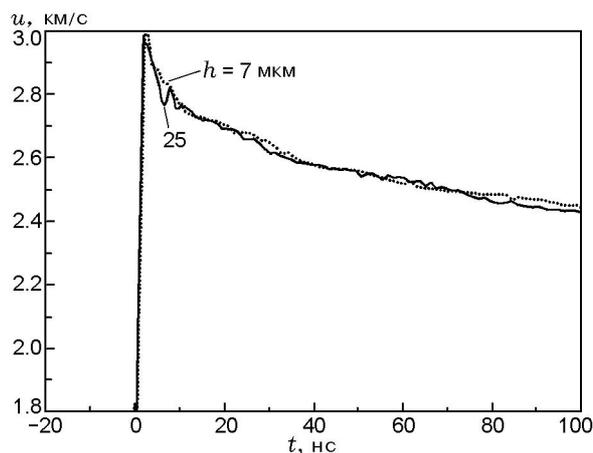


Рис. 3. Скорость границы «алюминиевая фольга — водяное окно» при использовании тонких фольг в опытах с ТНМ

ударным скачком детонационный фронт может быть либо устойчивым, либо неустойчивым. Поскольку в ТНМ фронт устойчив [1], то надежная регистрация массовой скорости осуществляется при уменьшении толщины фольги до 7 мкм. Причем, как видно на рис. 3, профиль скорости при толщинах $h = 7$ и 25 мкм практически один и тот же. Различие лишь в том, что в случае $h = 25$ мкм методика разрешает период циркуляции волн по фольге, равный примерно 6 нс, тогда как при $h = 7$ мкм этот период не превышает временного разрешения интерферометра. Совпадение профилей скорости означает, что давление по толщине фольги практически выравнивается за время

одной циркуляции и далее регистрируемая скорость совпадает со скоростью границы ВВ — вода. Это отчетливо видно и на примере с использованием фольги большей толщины (см. рис. 2). Небольшое приращение скорости во второй циркуляции регистрируется лишь при толщине фольги 400 мкм и незаметно для более тонкой фольги. Поэтому в опыте с 7-микронной фольгой значения скорости соответствуют разгрузке ВВ в воду везде, кроме амплитудного значения, которое определяется разгрузкой алюминия в воду. Отметим также, что из-за высокого градиента массовой скорости в зоне реакции наиболее интенсивное затухание пика скорости при распространении по фольге происходит на начальной стадии. После прохождения расстояния 100 мкм амплитуда химпика уменьшается вдвое.

Расчет параметров химпика в плоскости «давление p — массовая скорость u » показан на рис. 4 (точка N). Максимальное значение скорости, измеренное в эксперименте, определяется пересечением ударной адиабаты воды с изоэнтропой разгрузки алюминия (точка A), что позволяет найти параметры на границе ВВ — Al (точка B). Оценку сверху для скорости в химпике можно получить, если провести через точку B прямую, являющуюся зеркальным отражением прямой Михельсона относительно точки C . Поскольку ударная адиабата ВВ в точке пересечения с прямой Михельсона круче последней, то реальное значение будет меньше. Оценки с использованием ударных адиабат различных полимеров (ПММА, тефлон и др.)

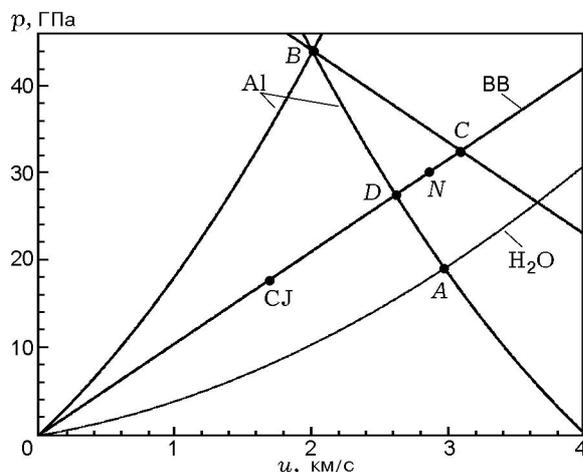


Рис. 4. Изменение параметров волн на границах ВВ — Al — вода

показывают, что пик Неймана лежит ближе к середине отрезка DC , чем к точке C . Поэтому точка N соответствует примерно среднему значению скорости на отрезке DC . Определенные таким образом параметры в химпике равны: $u = 2.86 \pm 0.06$ км/с, $p = 29.9 \pm 0.6$ ГПа.

Интерес представляет не только абсолютное значение скорости в химпике, но и ее отношение к скорости в точке Чепмена — Жуге (точка CJ), которую также можно определить из проведенных экспериментов. Возникающая при этом сложность связана с тем, что переход от стационарной зоны реакции к волне разгрузки происходит монотонно, без каких-либо особенностей на профилях скорости. Поэтому невозможно точно определить время реакции в химпике, т. е. положение точки Чепмена — Жуге. Очевидно лишь, что это время превышает 200 нс (см. рис. 2). Кроме того, на рис. 2 видно, что при $t > 300$ нс наблюдается расхождение профилей скорости, соответствующих различным экспериментам. Это, вероятно, обусловлено приходом волны разгрузки, т. е. точке CJ соответствует время $t < 300$ нс. Поэтому время реакции с точностью до 10 % равно 250 нс. Неопределенность положения точки Чепмена — Жуге на профилях скорости границы ВВ — вода (см. рис. 4) не приводит, однако, к большой погрешности определения параметров CJ , которые находятся так же, как параметры в химпике. Детонационная адиабата при этом заменялась прямой Михельсона, что в данном случае является достаточно хорошим приближением благодаря условию их касания. Рассчитанные скорость и давление в точке Чепмена — Жуге равны $u = 1.70 \pm 0.03$ км/с и $p = 17.7 \pm 0.3$ ГПа, что примерно в 1.7 ± 0.1 раза меньше, чем в химпике. Измеренное состояние в точке Чепмена — Жуге хорошо согласуется с известными литературными данными [1, 7], но столь высокие значения параметров в химпике ранее не наблюдались, что, вероятно, обусловлено заметно худшим временным разрешением применявшихся методик по сравнению с интерферометром VISAR. Если, например, разрешение методики составляет 6 нс, то измеренное значение скорости в химпике окажется заниженным более чем на 250 м/с и отношение параметров в химпике к параметрам Чепмена — Жуге не будет превышать 1.5.

Из анализа полученных данных следует, что максимальная скорость реакции в ТНМ реализуется непосредственно за ударным скач-

ком, где наблюдается максимальный градиент массовой скорости, и примерно за 15 нс амплитуда химпика уменьшается вдвое. По измеренному профилю скорости в зоне реакции можно получить оценку начальной скорости реакции за ударным скачком, которая превышает величину $\approx 10^7 \text{ с}^{-1}$, что характерно для мощных ВВ. Таким образом, хотя тетранитрометан имеет низкие параметры в точке Чепмена — Жуге и большую длительность зоны реакции, высокая начальная скорость разложения обеспечивает существование в нем стационарного детонационного фронта.

ТНМ/МЕТАНОЛ

В смесевых ВВ ТНМ/метанол тетранитрометан рассматривается как окислитель, а метанол — как горючее. Детонационные характеристики этой смеси немонотонно меняются с увеличением концентрации метанола. На рис. 5 приведена расчетная зависимость скорости детонации D от концентрации метанола $[M]$ (линия 1), построенная по схеме [8]. Темными точками обозначены экспериментальные значения, полученные в данной работе. Скорость детонации достигает максимума (7.1 км/с) примерно при 20 %-м содержании метанола, что соответствует небольшому положительному кислородному балансу (9 %), и уменьшается при дальнейшем разбавлении. Аналогичным образом изменяется и чувствительность смесевых жидких ВВ к внешним

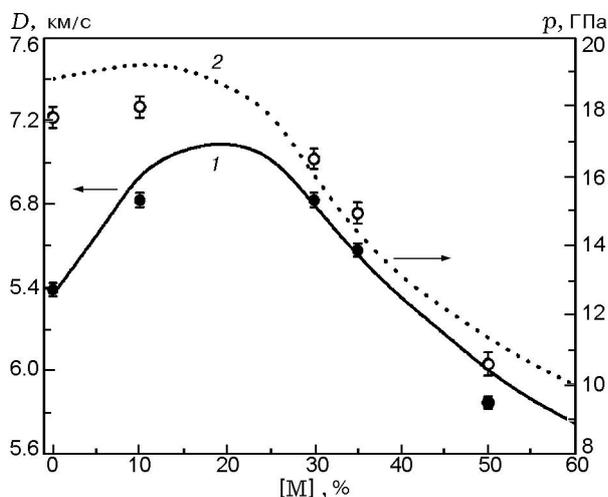


Рис. 5. Зависимость скорости детонации (1) и давления Чепмена — Жуге (2) в смеси ТНМ/метанол от концентрации метанола

воздействиям [2, 9]. Можно поэтому ожидать, что в составах, близких к раствору с нулевым кислородным балансом (что соответствует соотношению ТНМ/метанол 75.4/24.6), скорость реакции за ударным скачком увеличится и, соответственно, уменьшится время реакции в химпике. Для проверки этого предположения проведены эксперименты с растворами ТНМ/метанол при концентрации метанола 10 % ($p_0 = 1.480 \text{ г/см}^3$), 30 % ($p_0 = 1.240 \text{ г/см}^3$) и 35 % ($p_0 = 1.207 \text{ г/см}^3$).

Измеренные профили скорости показаны на рис. 6. Толщина алюминиевой фольги во всех опытах составляла $h = 7 \text{ мкм}$. Полученные результаты для смеси ТНМ/метанол качественно отличаются от результатов для чистого ТНМ. Наиболее ярко это различие проявляется в амплитуде химпика, которая в растворе почти вдвое меньше, чем в чистом ТНМ. Это приводит, в частности, к тому, что градиент скорости в зоне реакции близок к значению градиента в волне разгрузки, и проблема определения положения точки Чепмена — Жуге для смеси становится еще более сложной, чем в случае ТНМ. Можно предположить, что резкое снижение градиента массовой скорости за фронтом ударной волны связано с уменьшением начальной скорости реакции, что является довольно неожиданным по нескольким причинам. Во-первых, столь заметное падение скорости реакции должно было бы привести к потере устойчивости детонационного фронта, тогда как надежная регистрация достаточно гладких профилей скорости свидетельству-

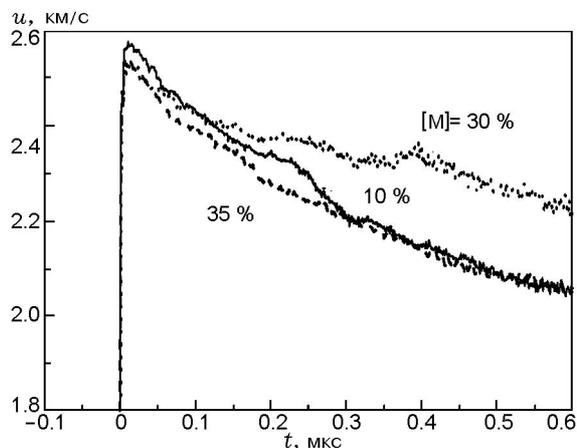


Рис. 6. Скорость границы «алюминиевая фольга — водяное окно» для смеси ТНМ/метанол

ет об обратном, фронт устойчив. Во-вторых, характерные значения параметров в точке Чепмена — Жуге для смеси ТНМ/метанол в исследованном интервале концентраций близки к параметрам для ТНМ. Поэтому нет оснований предполагать, что скорость реакции может резко уменьшиться из-за изменения термодинамических условий. На рис. 5 представлены рассчитанные (пунктирная кривая 2) и измеренные (светлые точки) значения давления Чепмена — Жуге. Время реакции принималось равным 200 нс для концентраций метанола $[M] = 10$ и 30% и 250 нс при $[M] = 35\%$. Неопределенность положения точки Чепмена — Жуге не приводит в данном случае к большой погрешности определения массовой скорости и давления.

Вероятно, снижение амплитуды химпика обусловлено не уменьшением, а скорее увеличением начальной скорости реакции, в результате чего ВВ начинает реагировать непосредственно во фронте ударной волны. Косвенным подтверждением этого является размытие ударного скачка вблизи максимума скорости почти на 10 нс, что не наблюдалось в чистом ТНМ. Предположение о реакции во фронте в гомогенных ВВ обосновывается в работе [10] и позволяет объяснить резкое снижение амплитуды химпика и скорости реакции за фронтом. Критерии потери устойчивости детонационного фронта в этом случае перестают быть справедливыми, поскольку они получены без учета реакции во фронте [11, 12].

Очевидно, что при дальнейшем повышении концентрации метанола должен наблюдаться переход от устойчивого к неустойчивому детонационному фронту. Исследование возможности применения интерферометра VISAR для регистрации этого явления составляло одну из задач данной работы. Поэтому были проведены эксперименты с раствором ТНМ/метанол 50/50 ($p_0 = 1.071$ г/см³). Результаты, представленные на рис. 7, принципиально отличаются от приведенных выше данных: профили скорости являются осциллирующими, что свидетельствует о неустойчивости детонационного фронта. Причем неустойчивость выражена достаточно слабо, поскольку в опытах использовалась алюминиевая фольга толщиной 7 мкм. И тем не менее, осуществлялась не только надежная регистрация скорости в течение достаточно длительного времени, но и получена хорошая воспроиз-

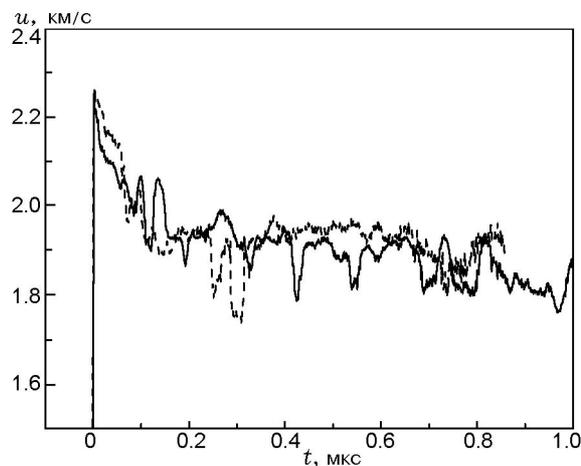


Рис. 7. Профили скорости в смеси ТНМ/метанол 50/50

водимости результатов от опыта к опыту, что видно на рис. 7, где сплошной и штриховой линиями показаны результаты двух экспериментов, выполненных в одинаковой постановке. Это означает, что амплитуда малых возмущений детонационного фронта 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 окно. Осцилляции скорости не имеют отчетливо выраженного периода, а характерное время колебаний лежит в интервале $50 \div 100$ нс, что соответствует размеру пространственных неоднородностей порядка 50 мкм, т. е. длина волны возмущений по крайней мере на порядок превышает их амплитуду. Любопытно отметить, что после ударного скачка регистрируется некоторое подобие химпика, причем начальный градиент скорости выше, чем в смесях ТНМ/метанол при меньшей концентрации метанола (см. рис. 6), тем не менее фронт неустойчив. Это также согласуется с предположением о химической реакции в ударном скачке при концентрации метанола 10, 30 и 35 %, приводящей к устойчивости фронта. Следует сказать, что наблюдаемые осцилляции скорости обусловлены гидродинамической неустойчивостью течения реагирующего потока за фронтом ударной волны и не связаны с боковым разлетом продуктов взрыва. Если бы это было не так, материал оболочки оказывал бы заметное влияние на разви-

тие неустойчивости. Этого, однако, не наблюдается, и эксперименты с алюминиевой оболочкой дают те же самые результаты в качественном и в количественном отношении, что и с полиэтиленовой оболочкой.

Таким образом, полученные результаты для смеси ТНМ/метанол позволяют предположить, что при концентрации метанола, близкие к стехиометрической, возможно разложение ВВ в ударном скачке. Показано также, что интерферометр VISAR является эффективным методом изучения закономерностей развития гидродинамической неустойчивости в химически активных средах при ударно-волновом нагружении. Причем профили скорости надежно регистрируются, при достаточно слабых возмущениях, амплитуда которых порядка 1 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С., Шведов К. К. Детонационные волны в конденсированных средах. — М.: Наука, 1970.
2. Зотов Е. В. Электроискровое инициирование жидких взрывчатых веществ. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2004.
3. Уткин А. В., Канель Г. И., Фортгов В. Е. Эмпирическая макрокинетика разложения флегматизированного гексогена в ударных и детонационных волнах // Физика горения и взрыва. — 1989. — Т. 25, № 5. — С. 115–122.
4. Зельдович Я. Б., Компанеец А. С. Теория детонации. — М.: Гостехиздат, 1955.
5. Уткин А. В., Першин С. В., Фортгов В. Е. Изменение структуры детонационной волны в 2',2',2'-тринитроэтил-4,4,4-тринитробутирате с ростом начальной плотности // Докл. АН. — 2000. — Т. 374, № 4. — С. 486–488.
6. Мочалова В. М., Уткин А. В., Ананин А. В. Влияние дисперсности на структуру детонационной волны в прессованном ТНЕТВ // Физика экстремальных состояний вещества — 2006 / Под ред. В. Е. Фортгова и др. — Черноголовка, 2006. — С. 125–127.
7. Михайлов А. Л., Федоров А. В., Меньших А. В., Назаров Д. В., Финюшин С. А., Давыдов В. А., Говорунова Т. А. Исследование структуры детонационной волны в твердом и жидком тетранитрометане // Междунар. конф. «VII Харитоновские научные чтения», 14–18 марта 2005 г., г. Саров: Тез. докл. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005. — С. 44–45.
8. Махов М. Н., Пепекин В. И., Лебедев Ю. А. О детонации смесевых взрывчатых систем типа окислитель — горючее // Пятый Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву: Тез. докл. — Черноголовка, 1977. — С. 7.
9. Дубовик А. В., Боболев В. К. Чувствительность жидких взрывчатых систем к удару. — М.: Наука, 1978.
10. Дремин А. Н. Открытия в исследовании детонации молекулярных конденсированных взрывчатых веществ в XX веке // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 6. — С. 31–45.
11. Зайдель Р. М. Об устойчивости детонационных волн в газовых смесях // Докл. АН СССР. — 1961. — Т. 136, № 5. — С. 1142–1145.
12. Асланов С. К., Будзировский, Щелкин К. И. Исследование газодинамической устойчивости детонационной волны произвольного профиля // Докл. АН СССР. — 1968. — Т. 182, № 1. — С. 53–55.

Поступила в редакцию 25/VIII 2008 г.