

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

РАЗЛОЖЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ РАСТВОРОВ
В УДАРНОЙ ВОЛНЕ

Г. С. Соснова, В. М. Богомолов,
И. М. Воскобойников, А. Я. Апин

(Москва)

В работах [1, 2] были рассмотрены экспериментальные и расчетные способы построения зависимостей: время задержки адиабатического взрыва — давление в инициирующей ударной волне в случае индивидуальных гомогенных взрывчатых веществ. Наблюдаемые пределы инициирования могут быть удовлетворительно объяснены в предположении мономолекулярного разложения ВВ с теми же кинетическими константами, что и при низких давлениях.

В настоящей работе исследован ряд взрывчатых растворов на основе нитрометана (CH_3NO_2) и тетранитрометана (CN_4O_8). В качестве характеристики реакционной способности раствора, непосредственно определяемой в опыте, выбрано давление p_τ на фронте ударной волны, вызывающей взрыв данного раствора с задержкой τ . Давления индивидуального ВВ и его растворов с другими жидкостями могут отличаться вследствие различия в температурах ударного сжатия, вызванного разными сжимаемостями и теплоемкостями ВВ и раствора, и из-за иной, немоллекулярной кинетики разложения раствора на начальной стадии развития взрыва.

Изучение зависимостей p_τ от молярной доли разбавления ВВ было проведено для бинарных растворов нитрометана с ацетоном ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) и четыреххлористым углеродом (CCl_4) и тетранитрометана с CCl_4 , бензолом (C_6H_6) и толуолом (C_7H_8). Экспериментальная методика определения p_τ полностью аналогична изложенной в работе [1], ударные адиабаты растворов записывались в виде:

$$D = 1,2 [C_1(1-\alpha) + C_2 \cdot \alpha] + 1,7 U,$$

где D — скорость ударной волны; U — поток вещества за фронтом волны; C_i — скорость звука в i -й компоненте раствора в начальных условиях; α — весовая доля второй компоненты.

Полученные зависимости давления в ударной волне, вызывающей взрыв рассмотренных растворов с задержкой $\tau = 0,3$ мксек, от относительной молярной концентрации разбавителя M представлены на рис. 1, где давление дается в относительных единицах от $(p_\tau = 0,3)\text{CH}_3\text{NO}_2$ и $(p_\tau = 0,3)\text{CN}_4\text{O}_8$.

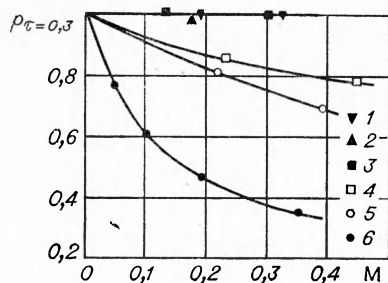


Рис. 1. Безразмерные давления $p_\tau = 0,3$ мксек для растворов:

1 — нитрометан — четыреххлористый углерод; 2 — нитрометан — ацетон; 3 — тетранитрометан — четыреххлористый углерод; 4 — тетранитрометан — бензол; 5 — тетранитрометан — толуол; 6 — тетранитрометан — бензол.

На основе приведенных данных исследованные взрывчатые растворы можно по их кинетическим свойствам разбить на две группы:

1) Растворы $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{CCl}_4$; $\text{CN}_4\text{O}_8/\text{CCl}_4$. Особенностью этой группы является слабое изменение p_τ при разбавлении ВВ до молярных концентраций $M \sim 0,3-0,4$.

2) Растворы тетранитрометана с бензолом и толуолом. При том же, что и в предыдущей группе, молярном разбавлении снижение p_τ происходит до 0,4.

Как уже отмечалось, изменение p_τ при разбавлении ВВ, если скорость разложения раствора определяется мономолекулярным распадом взрывчатой компоненты, может произойти из-за различия в температурах ударного сжатия, вызванного разными сжимаемостями и теплоемкостями данного ВВ и его растворов. В случае растворов бензола и толуола с тетранитромета-

ном изменение p_{τ} по сравнению с чистым CN_4O_8 должно было бы быть одинаковым, поскольку сжимаемости, плотности и теплоемкости бензола и толуола весьма близки (табл. 1). Из рассмотрения рис. 1 видно, что это не так: скорость разложения раствора $\text{CN}_4\text{O}_8/\text{C}_7\text{H}_8$ значительно выше, чем раствора $\text{CN}_4\text{O}_8/\text{C}_6\text{H}_6$. Отмеченный факт указывает на то, что ведущая стадия реакции разложения, по крайней мере одного из растворов, немомолекулярна.

Для проверки этого утверждения были рассчитаны температуры ударного сжатия вдоль кривых p_{τ} — молярная концентрация для всех рассмотренных выше растворов. Способ расчета температур был изложен в [2]. Если ведущей стадией разложения остается мономолекулярный распад, то температура, соответствующая задержке $\tau = 0,3$ мксек, не должна зависеть от степени разбавления; если же ведущая стадия реакции немомолекулярна, то T_{τ} изменится с процентным содержанием компонент. Результаты расчета отношения этой температуры для растворов на основе тетранитрометана к температуре T_{τ} для неразбавленного ВВ представлены на графиках

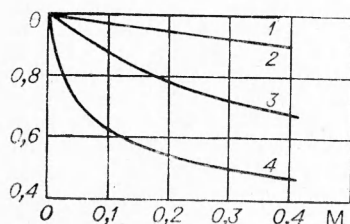


Рис. 2. Безразмерные температуры $\theta_{\tau} = 0,3$ мксек для растворов на основе тетранитрометана. Вторая компонента раствора:

1 — четыреххлористый углерод; 2 — нитрометан; 3 — бензол; 4 — толуол.

рис. 2, из которых следует, что ведущая стадия реакции разложения раствора сохраняется мономолекулярной лишь в случае разбавления тетранитрометана CCl_4 .

Подобным образом было установлено, что для всех растворов, выделенных ранее в первую группу, ведущей стадией разложения является мономолекулярный распад взрывчатой компоненты. Небольшое снижение p_{τ} для них объясняется увеличением температуры ударного сжатия раствора по сравнению с температурами ударного сжатия чистого ВВ при равном давлении. В растворах на основе тетранитрометана, отнесенных ко второй группе, начальная стадия разложения является немомолекулярной.

Полученные выше сведения о разложении в ударной волне растворов тетранитрометана с горючим было бы желательно сопоставить с кинетикой разложения растворов при низких давлениях. Однако необходимых данных для этого в литературе нет.

В работе [3] изучалось жидкофазное окисление углеводородов кислородом. Было установлено, что скорость окисления определяется подвижностью водородного атома в молекуле горючего: чем меньше энергия разрыва атакуемой связи $\text{C}-\text{H}$, тем выше скорость процесса окисления. С этих позиций наибольшее снижение температуры (и давления) инициирования взрыва в исследованных растворах тетранитрометана должно было вызвать введение толуола, несколько меньшее — бензола и еще меньшее — нитрометана (табл. 2). Подобный ряд наблюдается и в эксперименте, что указывает на сходность механизмов окисления углеводородов тетранитрометаном и кислородом, однако это только предположение, поскольку для утверждения такого вывода требуются более обстоятельные исследования.

* * *

Для различных взрывчатых растворов начальная стадия разложения при инициировании ударной волной определяется либо мономолекулярным разложением одной из компонент, либо более сложным взаимодействием, предвидеть кинетические параметры которого заранее затруднительно. Однако экспериментальное определение зависимостей $p_{\tau}(M)$ по схеме, предложенной в [1], и последующий расчет температур растворов на фронте инициирующих ударных волн позволяют выделить ведущую стадию процесса и получить необходимую информацию для изучения кинетики в этих условиях.

Таблица 1

Вещество	$\rho_0, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$C_p, \frac{\text{м}}{\text{сек}}$	$C_{v0}, \frac{\text{кал}}{\text{г} \cdot \text{град}}$
Толуол	0,866	1328	0,248
Бензол	0,879	1330	0,242

Таблица 2

Вещество	Энергия разрыва связи $\text{C}-\text{H}$, ккал/моль
Толуол	83
Бензол	102
Нитрометан	110

Поступила в редакцию
14/VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Воскобойников, В. М. Богомолов и др. Докл. АН СССР, 1966, 167, 2.
2. И. М. Воскобойников, В. М. Богомолов, А. Я. Апин. ФГВ, 1968, 4, 1.
3. Н. И. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., «Наука», 1965.

ДЕЙСТВИЕ ВЗРЫВА НА ВЕЩЕСТВО. ДИНАМИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ NaCl

С. С. Бацанов,
П. А. Ждан, В. Н. Коломейчук
(Новосибирск)

В 1963 г. Клейн, Раф и Симонс сообщили [1] о сохранении монокристаллов окиси магния. Они наблюдали разориентировку блоков, увеличение в 2—2,5 раза микротвердости (особенно для предварительно нагретых образцов) и окрашивание ударно обжатых кристаллов, исчезающее после отжига при 1000—1400°C, что свидетельствовало о получении дефектов во фронте ударной волны. Было найдено также [2—5], что после динамического воздействия имеет место повышение плотности дислокаций и концентрации F -центров на несколько порядков по сравнению с первоначальным состоянием. По мнению авторов [4], во фронте ударной волны происходит генерация дислокаций и продвижение их на некоторое расстояние. Причиной этого они считают различие в скоростях движения дислокаций и фронта волны.

Нами изучались возможности сохранения монокристаллических образцов галита (NaCl) в «плоском» и в «цилиндрическом» вариантах ударного сжатия. Для «плоского» случая исходные образцы готовились в виде цилиндрических таблеток высотой 10 и диаметром 20 мм. Торцевые грани таблетки являлись плоскостями спайности (100). В первоначальных опытах с использованием плоской ампулы было установлено, что в

процессе динамического воздействия происходит разрушение монокристаллов хлористого натрия. Это обусловлено прогибанием верхней крышки ампулы ввиду различия в волновых сопротивлениях на границе металл — кристалл. Для предотвращения разрушения между верхней крышкой ампулы и образцом помещалась цилиндрическая пластинка-поршень из такого же или более плотного металла.

Монокристалличность обжатых образцов подтверждалась, во-первых, при съемке лауэ-грамм и, во-вторых, металлографическими и визуальными исследованиями.

Конструкция ампулы позволила проводить повторное динамическое сжатие образца. Ударное обжатие осуществлялось при двух температурах — комнатной и близкой к температуре жидкого азота. В качестве взрывчатого вещества использовался насыпной гексоген и вес зарядов составлял 100, 200 или 300 г.

Особый интерес представляет изучение динамического сжатия кристаллов в цилиндрической ампуле, где имеется возможность получения гораздо более высоких давлений. В этом случае монокристаллы размещались в плотно утрамбованном порошке хлористого натрия, волновой импеданс которого близок к значению для монокристалла. В результате установлено, что образцы сохраняются только при расположении в области головной ударной волны и наиболее плотной набивке. Таким образом, размеры сохраненных кристаллов были: высота 3—5 мм и поперечное сечение 1,5×1,5 мм².

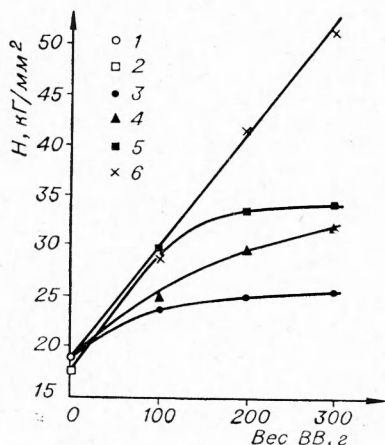


Рис. 1. Кривая зависимости микротвердости образцов каменной соли от условий динамического воздействия.

1 — исходная каменная соль; 2 — закаленные образцы; 3 — образцы, однократно обжатые при комнатной температуре; 4 — образцы, однократно обжатые при температуре жидкого азота; 5 — закаленные образцы, однократно обжатые при комнатной температуре; 6 — исходные образцы, двукратно обжатые при комнатной температуре.