

ИЗМЕРЕНИЕ И РАСЧЕТ ИДЕАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ ЖИДКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Г. Д. Козак

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва

Приведены результаты экспериментальных измерений зависимости скорости детонации от диаметра заряда для однородных нитрометана и пропиленгликольдинитрата; идеальной скорости детонации для аллилнитрата, диэтиленгликольдинитрата, метиленгликольдинитрата и этилнитрата. Собраны литературные данные по измерению зависимости скорости детонации от диаметра заряда для жидкого тротила, нитроглицерина, нитрогликоля и метилнитрата. Показано, что измеренные значения идеальной скорости детонации с хорошей точностью соответствуют расчетным, полученным по методу SD, использующему уравнение состояния вещества при высоком давлении (см. статью Б. Н. Кондрикова, А. И. Сумина в журнале «Физика горения и взрыва» в № 1 за 1987 г.). Получена корреляция между отношением критической скорости детонации к идеальной и теплотой взрыва, что позволяет оценить предельное значение последней, при котором однородные жидкие нитросоединения теряют способность к детонации.

Зависимость скорости детонации D взрывчатых веществ (ВВ) от диаметра заряда d является одной из основных в теории детонации. С ее помощью получают значение идеальной скорости детонации D_i , а если определен критический диаметр детонации d_f , то и значение критической скорости детонации D_f . Применительно к жидким пористым системам обобщенная зависимость $D(d)$ приведена в работе [1]. Применительно к твердым, высокоплотным, литым и прессованным, в основном гетерогенным ВВ вид зависимости $D(d)$ рассмотрен в работе [2].

Для однородных жидких ВВ характерна линейная связь

$$D = D_i - A/d. \quad (1)$$

В настоящей работе приведены результаты измерений зависимости $D(d)$ для однородных нитрометана (НМ) и пропиленгликольдинитрата (ПГДН) и измерений идеальной скорости детонации для аллилнитрата (АН), диэтиленгликольдинитрата (ДГДН), метиленгликольдинитрата (МГДН) и этилнитрата (ЭН), а также собраны литературные данные по измерению зависимости скорости детонации от диаметра заряда для жидкого тротила (ТНТ), нитроглицерина (НГЦ), нитрогликоля (НГЛ) и метилнитрата (МН). Экспериментальные значения D_i сопоставляются с расчетными (D_i^c), полученными методом [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Зависимости $D(d)$ для всех ВВ получены в опытах с цилиндрическими стеклянными трубками. Для измерения значения скорости детонации при $1/d \rightarrow 0$ опыты проводили в стальных трубах диаметром 10 мм с толщиной стенки 13 мм. Скорость детонации, где это не оговорено особо, определяли оптическим методом при осевой съемке с помощью приборов СФР-2 или ЖФР-3, регистрируя свечение детонации (в случае стальных труб — через радиальные отверстия диаметром $1,5 \div 2$ мм, просверленные в стенке трубы с шагом $15 \div 20$ мм и заклеенные липкой лентой). Инициатором детонации служили прессованные шашки из флегматизированного гексогена диаметром 12 мм, массой 2 г, плотностью $1,67 \div 1,68$ г/см³.

Нитрометан. Цитируемые в [2] данные для НМ получены в опытах с бронзовыми трубками с толщиной стенки 3,18 мм. Численные значения скорости детонации в [2] не приведены, а даны в виде графика зависимости скорости детонации от радиуса заряда. Критический диаметр детонации НМ в этих условиях составлял 2,8 мм.

По данным [4] критический диаметр детонации очищенного НМ в стеклянной оболочке равен 13,5 мм. Скорость детонации НМ, предварительно очищенного так же, как в работе [4], в настоящей работе измеряли в стеклянных трубках с помощью ионизационных датчиков с применением электронно-счетного частото-

томера (точность измерения времени 0,01 мкс). Датчики представляли собой свитые вместе три проволоочки марки ПЭВ толщиной $0,5 \div 0,3$ мм, одна из которых короче двух других. Их вводили сквозь пробку, покрытую парафином, закрывавшую снизу канал трубки. База измерения (расстояние между концами двух длинных и короткой проволоочек) составляла ≈ 100 мм. Сверху трубка имела плавное расширение ($d = 14 \div 15$ мм) для ввода промежуточного детонатора, который был защищен полиэтиленовой пленкой. Для снижения критического диаметра детонации в стеклянные оболочки вводили трубки, свернутые из тонкой (0,08 мм) медной фольги, диаметр которых несколько меньше диаметра стеклянных трубок. Как показано в работе [5], фольга препятствует зарождению и распространению волн отсутствия реакции в НМ, что приводит к снижению критического диаметра детонации. Последний в этих условиях был равен 6,3 мм. Уменьшение критического диаметра детонации за счет введения фольги позволило расширить диапазон измерения зависимости $D(d)$ в условиях слабой оболочки.

Пропиленгликольдинитрат, диэтиленгликольдинитрат, этилнитрат. ПГДН, ДГДН и ЭН получали этерификацией соответственно 1,3-пропиленгликоля, диэтиленгликоля и этанола безводной серноазотной кислотной смесью ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 1 : 1$) при температуре $5 \div 8$ °С. Способ получения и очистки — обычный для нитроэфиров и описан в [6]. Метод регистрации скорости детонации — оптический. Согласно [7] в стеклянных трубках $d_f^{\text{ПГДН}} = 5,1$ мм, $d_f^{\text{ДГДН}} = 16$ мм, $d_f^{\text{ЭН}}$ определен не был.

Аллилнитрат. Получить неопредельный нитроэфир (аллилнитрат) обычным способом — нитрацией аллилового спирта серноазотной кислотной смесью — не удалось, поэтому получали его этерификацией аллилового спирта смесью азотной кислоты (концентрация $98 \div 100$ %) и уксусного ангидрида, взятых в соотношении $1 : 1,5$ при температуре $-10 \div 0$ °С. Аллиловый спирт прибавляли к охлажденной кислотной смеси со скоростью $2,5 \div 3$ г/мин. После окончания слива и выдержки в течение $10 \div 15$ мин реакционную массу разбавляли равным ей объемом воды со льдом. Промывку и фильтрацию АН проводили так же, как при получении других нитроэфиров [6]. Чтобы определить состав и плотность, АН подвергали перегонке под вакуумом ($T_k = 37 \div 42$ °С при

давлении 144 мм рт. ст.). Перегнанный продукт представлял собой бесцветную жидкость со слабым запахом аллилового спирта. Плотность, определенная пикнометрически, составляла $\rho^{20} = 1,112$ г/см³. По результатам анализа в синтезированном продукте содержится $35,02 \pm 0,36$ % углерода, $5,27 \pm 0,36$ % водорода, 13,15 % азота (теоретические значения соответственно 34,96, 4,85 и 13,6 %). Принадлежность полученного соединения к классу нитроэфиров с двойной связью подтверждена инфракрасной спектроскопией.

В стеклянных трубках $d_f^{\text{АН}} = 3,0$ мм [7], скорость детонации АН определяли в стальных трубках.

Метиленгликольдинитрат. Данные по детонации МГДН в литературе отсутствуют. МГДН получали нитрацией параформа азотной кислотой (концентрация ≈ 100 %). На 1 г параформа расходовали 6 мл кислоты. К охлажденной до $T = -(50 \div 40)$ °С азотной кислоте добавляли параформ и затем за счет саморазогрева смеси температуру повышали в течение 15 мин до -5 °С. При этой температуре реакционную массу выдерживали 20 мин и выливали в десятикратный объем воды со льдом. Отделенный от отработанной кислоты МГДН дважды промывали холодной водой до нейтральной реакции на лакмус. Полученный МГДН не хранили и эксперименты с ним проводили в день изготовления. Плотность МГДН, определенная пикнометрически, составляла 1,55 г/см³.

В стеклянных трубках $d_f^{\text{МГДН}} = 3$ мм (детонация получена в трубке диаметром 3,1 мм, а затухание детонации — в трубке диаметром 2,9 мм). Попытка измерить скорость горения при атмосферном давлении в тонкостенном стеклянном капилляре диаметром 2 мм при поджигании раскаленной спиралью завершилась взрывом с полным разрушением капилляра. Взрывы происходили и при сжигании бумажных фильтров, через которые фильтровали МГДН после получения. В одном из опытов в результате быстрого разложения и выброса реакционной массы круглодонная колба, в которой осуществляли реакцию, была разрушена на крупные осколки. Скорость детонации МГДН определяли в стальных трубках.

Тротил. Данные по измерению скорости детонации жидкого (при $t = 100$ °С) ТНТ взяты из [8]. Толщина стеклянной (Рух) оболочки 2,54 мм. Всего с расплавленным ТНТ проведено девять опытов при $d = 65$ мм, десять —

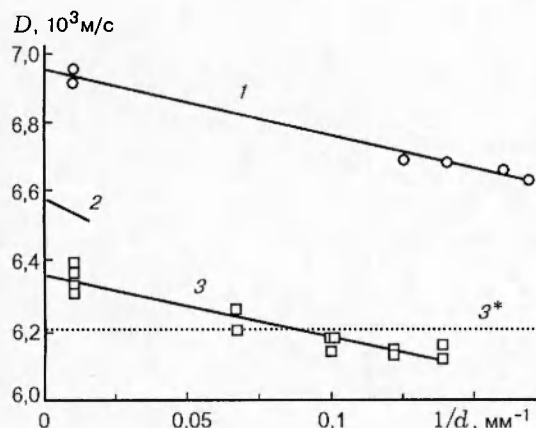


Рис. 1. Зависимости скорости детонации от диаметра заряда для пропилегликольдинитрата (1), жидкого тротила [8] (2) и для нитрометана в стеклянной оболочке с фольгой (3) и в бронзовых трубках [2] (3*):

точки — данные работ [2, 8], линии — результаты обработки методом наименьших квадратов

при $d = 70$ мм, девять — при $d = 95$ мм и три — при $d = 151,2$ мм. Средняя погрешность по всем измерениям в пределах 0,1%. При $d = 60$ мм получали отказы детонации. По этим данным значение критического диаметра детонации жидкого ТНТ близко к приведенному в работе [9]: $d_f^{\text{ТНТ}} = 60$ мм. Скорость детонации измеряли методом ионизационных датчиков с регистрацией на осциллографе.

Нитроглицерин, нитрогликоль и метилнитрат. Измерения скорости и критического диаметра детонации НГЦ, НГЛ и МН выполнены в работах [10–16]. Зависимости $D(1/d)$ для ПГДН и НМ приведены на рис. 1, а для НГЛ, МН и НГЦ по данным [10–16] — на рис. 2.

Как видно из рис. 1, зависимости $D(1/d)$ в опытах с НМ в бронзовой и стеклянной оболочках значительно отличаются. Различие проявляется также и в том, что идеальная скорость детонации, получаемая при обработке опытов в стеклянной оболочке ($D_i = 6336$ м/с), больше, чем в опытах в бронзовых трубках ($D_i = 6209$ м/с). Возможным объяснением этому является то, что НМ, применявшийся в работе [2], не подвергался очистке в отличие от наших опытов.

В масштабе рис. 1 зависимость $D(1/d)$ для ТНТ имеет очень малую протяженность, поэтому экспериментальные точки не показаны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице представлены значения D_i и A

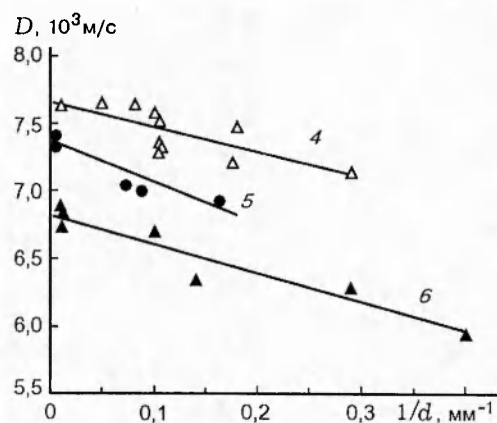


Рис. 2. Зависимости скорости детонации нитроглицерина (4), нитрогликоля (5) и метилнитрата (6) от диаметра заряда:

точки — данные работ [10–16], линии — результаты обработки методом наименьших квадратов

(см. уравнение (1)), полученные при обработке данных рис. 1 и 2 методом наименьших квадратов, а также критические диаметры детонации d_f изучавшихся веществ. При подстановке значения d_f в уравнение (1) для соответствующего вещества получается значение скорости детонации при критическом диаметре детонации (D_f). Непосредственно экспериментально величину D_f , как правило, получить трудно, поскольку при $d \approx d_f$ наблюдается значительный разброс значений скорости детонации. Такое явление наблюдалось, в частности, и для литых зарядов из сплава ТНТ — гексоген и из пентолита [17].

С помощью разработанного ранее в нашей лаборатории метода SD, использующего уравнение состояния вещества при высоком давлении [3], для изучавшихся веществ были рассчитаны параметры детонации; результаты расчета см. в таблице. Сравнение экспериментальных значений идеальной скорости детонации с расчетными показывает, что различие между ними невелико, относительное отклонение D_i от D_i^c для большинства изучавшихся веществ менее 1%. Сопоставляя усредненные значения D_i , полученные при измерении скорости детонации в стальных трубках, с расчетными, можно заключить, что и для них различие также невелико: для ДГДН — 0,53, для ЭН — 0,66, для АН — 1,08, для МГДН — около 3%.

В работе [18] для веществ, для которых зависимости $D(1/d)$ приведены здесь на рис. 1 и

Результаты опытов и расчетов

№ п/п	ВВ	Экспериментальные данные							Расчетные данные			$(D_i^c - D_i)/D_i$, %	t_3 , мкс [18]	T_3 , К [18]
		Число опытов	D_i , м/с	A , м · с ⁻¹ · мм	ρ , г/см ³	d_f , мм	D_f , м/с	D_f/D_i	Q_{CJ} , МДж/кг	T_D , К	D_i^c , м/с			
1	ТНТ		6574	3828	1,46	60	6510	0,990	5,26	3647	6597	0,35	0,281	931
2	НМ	14	6352	1797	1,14	6,3*	6067	0,955	5,29	3376	6307	-0,71	0,297	1085
3	ПГДН	6	6958	1964	1,37	5,1	6573	0,945	5,55	3702	6978	0,29	0,096	919
4	НГЦ		7649	1816	1,60	2,0	6741	0,881	6,18	4556	7641	-0,10	0,045	975
5	МН		6818	2112	1,22	2,4	5938	0,871	6,29	4290	6610	-3,05	0,052	959
6	НГЛ		7356	2991	1,49	1,9	5782	0,786	6,66	4771	7375	0,26	0,044	970
7	АН	3**	5873 ± 128	—	1,11	3,0	—	—	5,39	3260	5810	1,07	—	—
8	ЭН	1**	6010	—	1,11	—	—	—	5,17	3128	6050	0,66	—	—
9	ДГДН	7**	6922 ± 60	—	1,39	16	—	—	5,47	3485	6959	0,53	0,324	859
10	МГДН	2**	6205 ± 35	—	1,55	3,0	—	—	2,92	2629	6406	3,24	—	—

Примечания. Q_{CJ} — теплота взрыва, T_D — расчетная температура детонации; * — опыты в стеклянной оболочке с фольгой, ** — опыты по измерению D_i в стальных трубах.

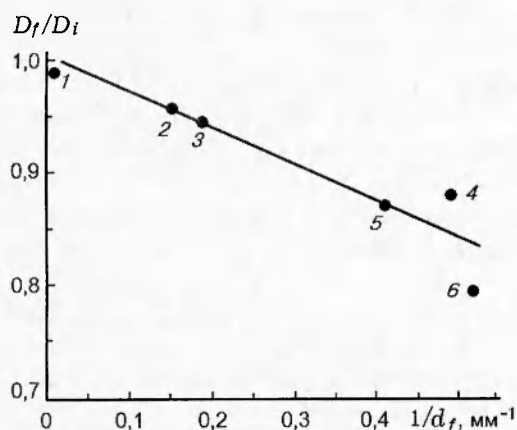


Рис. 3. Отношения критической скорости детонации к идеальной:

цифры около точек соответствуют номеру ВВ в таблице

2, по методу Дремина — Трофимова были рассчитаны время задержки адиабатического самовоспламенения t_3 и температура T_3 в периферийной зоне. Эти результаты также приведены в таблице (t_3 и d_f связаны соотношением $t_3 = 0,02d_f$). На рис. 3 дана зависимость отношения D_f/D_i от $(d_f)^{-1}$, построенная по уравнению

$$D_f/D_i = 1,004 - 0,318(d_f)^{-1} \quad (d_f \text{ в мм}). \quad (2)$$

При $1/d_f \rightarrow 0$ и $1/t_3 \rightarrow 0$ вещество теряет детонационную способность: $D_i \rightarrow D_f$.

Анализ, проведенный в работе [18], показал, что для веществ близкого химического строения (ДГДН, НГЛ, НГЦ) наблюдается (вопреки различию механизмов затухания детонации в критических условиях) совпадение кинетических параметров, полученных по данным измерения зависимости критического диаметра детонации от начальной температуры [19]: ДГДН имеет явно выраженные и обширные зоны отсутствия реакции на торцевых снимках [20], а НГЦ [21] и, вероятно, НГЛ и МН имеют одномерный детонационный фронт, срыв реакции на котором выражен менее ярко. Это замечание, по-видимому, дает основание включить в предлагаемое здесь обобщение наряду с нитроэфиром и с-нитросоединениями.

С учетом связи $D_i \sim (Q_{CJ})^{1/2}$ получается зависимость (рис. 4)

$$D_i/D_f = -0,478 + 3,347(Q_{CJ})^{-1/2}, \quad (3)$$

связывающая экспериментально определяемое отношение D_f/D_i с расчетной теплотой взры-

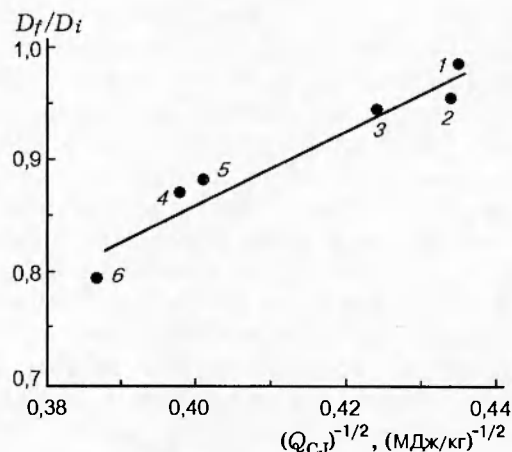


Рис. 4. Влияние теплоты взрыва на отношение D_f/D_i для жидких ВВ:

цифры около точек соответствуют номеру ВВ в таблице

ва. Заметим, что при ее построении применяли данные, полученные для веществ с кислородным балансом $\leq +3,5\%$. Важность соотношения (3) заключается в том, что с его помощью можно оценить критическое значение теплоты взрыва (Q_{CJ}^*), при котором теряется детонационная способность гомогенного ВВ, состоящего из углерода, водорода, кислорода и азота, кислородный баланс которого меньше $+3,5\%$. При подстановке в (3) $D_f/D_i = 1$ получим $Q_{CJ}^* = 5,128$ МДж/кг. Сопоставление полученных результатов с экспериментальными показывает, что величина Q_{CJ}^* имеет вполне реальное значение. Расчетная теплота взрыва этилнитрата (5,168 МДж/кг) не на много больше значения критической величины Q_{CJ}^* ; в стальной трубе детонационный процесс в таком ВВ распространялся устойчиво со скоростью, очень близкой к расчетной (см. таблицу). Напротив, расчетная теплота взрыва пропилнитрата ($Q_{CJ} = 5,028$ МДж/кг) меньше значения Q_{CJ}^* ; устойчивого высокоскоростного детонационного процесса в зарядах пропилнитрата в стальных трубах получить не удалось [7]. Расчетная теплота взрыва жидкого динитротолуола ($Q_{CJ} = 4,532$ МДж/кг) намного меньше значения Q_{CJ}^* . Как отмечалось в [22], детонацию расплавленного динитротолуола в стальных трубах не удалось возбудить при мощном инициировании даже при начальной температуре $160 \div 180^\circ\text{C}$.

Исключение в этом отношении представляет метиленгликольдинитрат ($Q_{CJ} =$

2,915 МДж/кг, $d_f = 3$ мм). Однако его не следовало бы включать в это рассмотрение даже по формальным причинам, ввиду большого положительного значения кислородного баланса (+34,8 %). По существу, это соединение, относящееся к классу нитроэфиров, отличается крайне невысокой химической стойкостью и взрывоопасностью, в чем мы убедились при работе с ним. Вероятно, кинетические параметры реакции его распада существенно отличаются от большинства О-нитросоединений.

Приводя рассуждения, касающиеся $Q_{СД}^*$, следует сказать, что при введении пузырьков газа характер зависимости $D(1/d)$ меняется, и сделанный вывод касается только однородных жидких ВВ, не содержащих пузырьков газа.

В проведении экспериментов участвовали А. В. Старшинов и В. В. Кондратьев. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32858а). Автор благодарен проф. Б. Н. Кондрикову за замечания, высказанные при обсуждении статьи.

ЛИТЕРАТУРА

- Кондриков Б. Н., Козак Г. Д., Обломский В. Б., Савкин А. В. Детонационные превращения в аэрированной жидкости // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 2. С. 83.
- Campbell A. W., Engelke R. The diameter effect in high-density heterogeneous explosives // Proc. Sixth Symp. (Intern.) on Detonation. USA, Calif., 1976. P. 642-652.
- Кондриков Б. Н., Сумин А. И. Уравнение состояния газов при высоком давлении // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 1. С. 114-122.
- Кондриков Б. Н., Козак Г. Д., Райкова В. М., Старшинов А. В. О детонации нитрометана // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233, № 3. С. 402-405.
- Campbell A. W., Malin M. E., Holland T. E. Detonation in homogeneous explosives // Proc. Second ONR Symp. on Detonation. Maryland, USA, 1955. P. 336-359.
- Орлова Е. Ю., Жилин В. Ф., Збарский В. Л., Шутов Г. М. Руководство к лабораторному практикуму по получению нитросоединений. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969.
- Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Старшинов А. В. Критический диаметр детонации нитроэфиров // Химическая физика конденсированных взрывчатых систем: Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. Вып. 104. М.: МХТИ, 1979. С. 87-91.
- Igel E. A., Seely L. B. (Jr.). The detonation behavior of liquid TNT // Proc. Second ONR Symp. on Detonation. Maryland, USA, 1955. P. 321-335.
- Беляев А. Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М.: Наука, 1968.
- Беляев А. Ф., Карасев В. М., Азбукина Л. Н. Скорость детонации нитроглицерина // Физика взрыва № 56. М.: Изд-во АН СССР, 1956. С. 97.
- Курбангаллина Р. Х. О детонации жидких взрывчатых веществ вблизи предельного диаметра: Дис. ... канд. техн. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1947.
- Ратнер С. Б., Харитон Ю. Б. О скоростях детонации нитроглицерина и нитрогликоля // Докл. АН СССР. 1943. Т. 41, № 7. С. 307.
- Kusakabe M., Fujiware S. Explosive behavior of methyl nitrate and its mixtures with liquid diluents // Proc. of the 5th Symp. on Detonation. USA, 1970. P. 203.
- Райкова В. М. Предельные условия горения и детонации нитроэфиров и смесей на их основе: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1977.
- Кондриков Б. Н., Райкова В. М. Пределы детонации взрывчатых растворов // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 1. С. 55.
- Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Кондратьев В. В. О влиянии добавок на критический диаметр детонации нитроэфиров // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 4. С. 139.
- Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Обломский В. Б. Спиновая детонация в твердых веществах // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 4. С. 86.
- Гамезо В. Н. Кинетика тепловыделения в реакционной зоне детонационной волны: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1992.
- Гамезо В. Н., Кондриков Б. Н., Козак Г. Д. К зависимости критического диаметра детонации нитроэфиров от начальной температуры // Хим. физика. 1993. Т. 12, № 5. С. 719-722.
- Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Елисеенков М. Ю., Жук Ю. С. О влиянии вязкости на устойчивость детонации диэтиленгликольдинитрата // Физика горения и взрыва. 1966. Т. 32, № 1. С. 111-114.

-
21. **Детонационные** волны в конденсированных средах / А. Н. Дремин, С. Д. Савров, В. С. Трофимов, К. К. Шведов. М.: Наука, 1970.
22. Гамезо В. Н., Козак Г. В., Кондриков Б. Н., Хорошев С. М. Детонация смесей ароматических нитросоединений с олеумом // Взрывчатые материалы и пиротехника. 1992. Вып. 3(218). С. 3-9.

Поступила в редакцию 14/VII 1997 г.
