

УДК 534.222.2

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА НА ШИРИНУ ЗОНЫ РЕАКЦИИ В ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛНАХ В НИТРОМЕТАНЕ

В. М. Мочалова^{1,2}, А. В. Уткин^{1,2}, С. М. Лапин^{1,3}¹ Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, utkin@icp.ac.ru² Томский государственный университет, 634050 Томск³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва

Представлены результаты экспериментального определения ширины зоны реакции в детонационной волне в нитрометане, сенсibilизированном диэтилентриамином. Показано, что при изменении массовой концентрации диэтилентриамина от 0 до 2.0 % характерное время реакции сокращается менее чем в два раза, тогда как критический диаметр уменьшается на порядок. Это несоответствие объясняется тем, что в чистом нитрометане критический диаметр определяется не временем реакции, а неустойчивостью течения на краю заряда, проявляющейся в возникновении волн срыва реакции. Увеличение начальной скорости разложения нитрометана при добавлении диэтилентриамина приводит к стабилизации течения и соответственно к изменению природы критического диаметра.

Ключевые слова: детонация, химпик, структура детонационной волны, время реакции, нитрометан, диэтилентриамин, волны срыва реакции, критический диаметр.

DOI 10.15372/FGV20160312

ВВЕДЕНИЕ

Малые добавки аминов существенно влияют на детонационные свойства нитрометана CH_3NO_2 (НМ) [1–4]. Например, при добавлении всего 0.025 мол. % амина (одна молекула на 4 000 молекул НМ) критический диаметр детонации НМ уменьшается вдвое [1]. Согласно существующим представлениям [5] критический диаметр определяется характерным временем реакции взрывчатого вещества (ВВ) в условиях детонации. Поэтому можно предполагать столь же сильное влияние аминов и на ширину зоны химической реакции. Косвенным подтверждением этого, казалось бы, являются результаты работы [6], в которой показано, что малые добавки диэтилентриамина (ДЭТА) приводят к качественному изменению характера течения в зоне реакции. Тем не менее ответ на вопрос о степени влияния аминов на ширину зоны реакции в НМ не очевиден. Обусловлено это, прежде всего, тем фактом, что на краю заряда НМ течение неустойчиво. Неустойчивость проявляется в формировании волн срыва

реакции, глубина распространения которых к центру заряда и определяет критический диаметр детонации [7]. В этом случае зависимость критического диаметра от кинетики реакции ВВ достаточно сложная. Формально ее можно представить в виде критерия Харитона, если под характерным временем понимать период индукции на краю заряда, который может на порядок превышать время реакции [7]. Таким образом, делать какие-либо выводы о закономерности изменения ширины зоны химической реакции в НМ в зависимости от концентрации сенсibilизатора (которым являются амины), исходя из данных о критическом диаметре, невозможно. Необходимы прямые измерения этого принципиально важного для теории детонации параметра. Авторами [6] рассмотрено влияние ДЭТА на течение в зоне реакции, но подобные измерения не проводились. Настоящая работа является продолжением начатых ранее исследований и посвящена экспериментальному определению времени реакции в смеси НМ/ДЭТА и изучению характера изменения природы критического диаметра при варьировании массовой концентрации сенсibilизатора от 0.004 до 2 %.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-07830а).

СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Схема экспериментов показана на вставке рис. 1. В опытах использовались НМ с начальной плотностью $\rho_0 = 1.137 \text{ г/см}^3$ [7, 8] и ДЭТА плотностью $\rho_0 = 0.954 \text{ г/см}^3$ [9]. Смеси НМ/ДЭТА готовились непосредственно перед опытом. Заряд ВВ помещался в оболочки различного диаметра, изготовленные из разных материалов. Инициирование детонации осуществлялось прессованным ВВ. Зондирующее излучение отражалось от алюминиевой фольги толщиной 7 мкм, расположенной между торцом заряда и водяным окном. Время циркуляции волн в такой фольге менее 2 нс, что не превышает временное разрешение интерферометра VISAR, который использовался для регистрации скорости. Поэтому экспериментальные данные представляют собой скорость движения границы ВВ/вода. Постоянная интерферометра равна 305 м/с, что позволяет определять скорость с точностью $\pm 10 \text{ м/с}$. В каждом опыте с помощью ионизационного датчика измерялась скорость детонации D . Второй меткой времени являлся сигнал интерферометра, регистрирующий выход детонационной волны на границу с окном. Погрешность определения скорости детонации не больше $\pm 0.2 \%$, что составляет $\pm 0.01 \text{ км/с}$.

Типичные профили скорости, регистрируемые на границе ВВ/вода, для НМ приведены на рис. 1. Характер изменения скорости во времени соответствует классической модели детонации: после ударного скачка наблюдается спад скорости с формированием хипика в зоне реакции. Причем переход от зоны реакции к волне разгрузки является плавным, так что выделить на профиле однозначно точку Чепмена — Жуге невозможно. Сложность определения положения точки Чепмена — Жуге в НМ отмечается и в других работах, посвященных исследованию этого вещества. Так, например, авторы [10] оценивают время реакции около 6 нс, тогда как в работе [11] отмечается, что, хотя максимальный спад массовой скорости действительно наблюдается в течение первых 10 нс, состояние, соответствующее точке Чепмена — Жуге, достигается примерно через 50 нс.

Тем не менее проблема определения ширины зоны химической реакции, несмотря на отмеченные сложности, принципиально решается однозначно. Достаточно, например, провести опыты с зарядами разного диаметра. Ес-

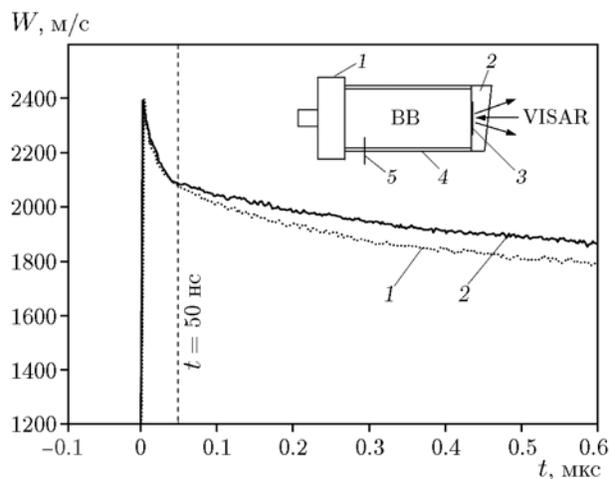


Рис. 1. Профили скорости на границе нитрометан/вода. Инициирование детонации:

1 — инициирование флегматизированным гексогеном, 2 — тротилом; на врезке — схема эксперимента: 1 — плосковолновый генератор, 2 — окно, 3 — фольга (Al), 4 — оболочка заряда, 5 — ионизационный датчик

ли 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 является точкой Чепмена — Жуге. Можно использовать и другие постановки экспериментов, например, менять динамическую жесткость материала оболочки или условия инициирования детонации. Важно организовать эксперимент таким образом, чтобы в различных опытах течение в зоне реакции совпадало, а в волне разгрузки нет.

Подобные эксперименты ранее были проведены с ФИФО, тетранитрометаном и нитрометаном [12]. В работе [12] показано, что из-за большого критического диаметра детонации НМ ($\approx 30 \text{ мм}$ без оболочки) в лабораторных условиях сложно изменять диаметр и длину заряда в широком диапазоне. Поэтому положение точки Чепмена — Жуге для НМ было найдено путем сравнения профилей скорости, полученных в экспериментах с одинаковыми диаметрами и длинами оболочек, но при инициировании детонации различными зарядами ВВ. Соответствующие профили скорости показаны на рис. 1. В опыте 1 для инициирования детонации использовался заряд флегматизированного гексогена (кривая 1), в опыте 2 — тротил

(кривая 2). Во втором случае волна, инициирующая детонацию в НМ, имела меньшую амплитуду, но большую длительность. В результате заметное расхождение профилей начиналось примерно через 50 ± 2 нс, что и дает величину характерного времени реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты экспериментов, в которых концентрация ДЭТА изменялась от 0.5 до 2 %, приведены на рис. 2. Для каждой концентрации проведено 4 ÷ 10 опытов. При фиксированном составе ВВ и неизменности геометрических размеров экспериментальной сборки профили скорости хорошо воспроизводятся как в зоне реакции, так и в волне разгрузки. На рис. 2 наблюдается резкое изменение характера зависимости скорости от времени в зоне реакции смеси НМ/ДЭТА по сравнению с чистым НМ (см. рис. 1). В чистом НМ за ударным скачком скорость монотонно уменьшается и максимальный ее градиент реализуется непосредственно за фронтом ударной волны, тогда как в смеси скорость после скачка продолжает возрастать, достигает максимума вблизи 10 нс и только затем уменьшается. Отмеченные особенности обусловлены резким увеличением начальной скорости реакции НМ, что приводит к частичному разложению ВВ непосредственно во фронте ударной волны. Подробно влияние ДЭТА на характер течения в зоне реакции НМ рассмотрено в работе [6].

Как отмечалось выше, добавка небольшого количества ДЭТА резко уменьшает критический диаметр детонации НМ. Это позволяет использовать в опытах оболочки относительно небольших, но тем не менее заметно различающихся диаметров, без опасения, что течение в зоне реакции может измениться. Условия инициирования детонации во всех опытах были одинаковыми, длина заряда также была фиксированной — 150 мм. На рис. 2,а приведены профили скорости на границе с водой для смеси НМ/ДЭТА 99.5/0.5, которая помещалась в пенопластовые оболочки с внутренним диаметром 20 мм (зависимость 1) и 30 мм (зависимость 2) и толщиной стенки 10 мм. Динамическая жесткость пенопласта плотностью 0.2 г/см^3 на порядок меньше, чем НМ, поэтому заряды можно рассматривать как безоболочечные. После ударного скачка, примерно в течение 35 нс, скорости в опытах 1 и 2 совпадают в пределах точности измерений, т. е. это область

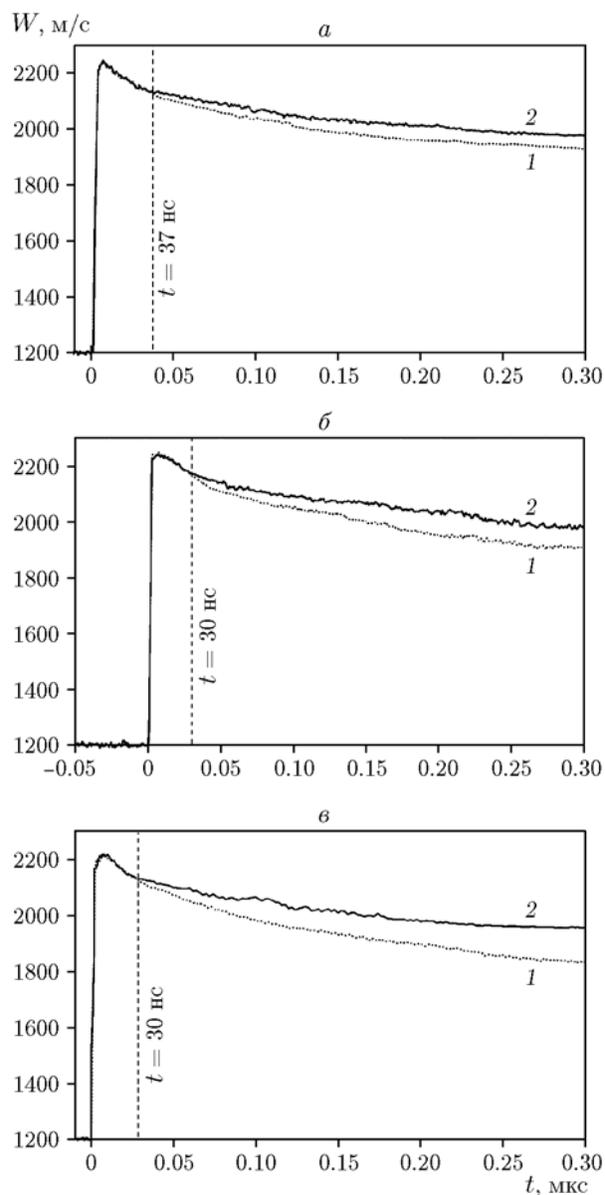


Рис. 2. Профили скорости на границе ВВ/вода при концентрации ДЭТА 0.5 (а), 1 (б), 2 % (в):

оболочки: а — пенопласт, внутренний диаметр $d = 20$ (1) и 30 мм (2), толщина стенки $h = 10$ мм; б — пенопласт (линия 1), $d = 19.7$ мм, $h = 10$ мм, и полипропилен (2), $d = 36.4$ мм, $h = 2$ мм; в — пенопласт (линия 1), $d = 30.5$ мм, $h = 10$ мм, и полипропилен (2), $d = 36.4$ мм, $h = 2$ мм

зоны реакции, в которой распределение параметров не зависит от диаметра заряда. Заметное расхождение, обусловленное влиянием диаметра заряда на изменение параметров в волне разгрузки, начинается после 38 нс. Поэтому характерное время реакции $t = 37 \pm 2$ нс.

На рис. 2,б приведены результаты экспе-

риментов для смеси НМ/ДЭТА 99/1. В опыте 1 использовалась оболочка из пенопласта с внутренним диаметром 19.7 мм и толщиной стенки 10 мм, в опыте 2 — полипропиленовая оболочка с внутренним диаметром 36.4 мм и толщиной стенки 2 мм. Плотность и продольная скорость звука полипропилена равны 0.91 г/см^3 и 2.60 км/с [13] соответственно, т. е. динамическая жесткость материала оболочки превышает жесткость НМ, скорость звука в котором 1.34 км/с [14, 15], что способствует снижению интенсивности разгрузки в опыте 2. Расхождение профилей начинается при времени более $30 \pm 2 \text{ нс}$.

На рис. 2, в представлены данные для смеси НМ/ДЭТА 98/2. Зависимость 1 соответствует случаю использования пенопластовой оболочки с внутренним диаметром 30.5 мм и толщиной стенки 10 мм, а зависимость 2 — использованию полипропиленовой оболочки с внутренним диаметром 36.4 мм и толщиной стенки 2 мм. Видно, что расхождение зависимостей скорости от времени вызвано не столько изменением диаметра оболочки, сколько материалом, из которого она изготовлена. Время реакции равно примерно $30 \pm 2 \text{ нс}$, т. е. в пределах точности измерения оно совпадает с результатом для смеси при концентрации ДЭТА 1 %.

Как и следовало ожидать, время реакции сокращается при увеличении концентрации ДЭТА. Причем заметное уменьшение, от 50 до 30 нс, происходит в интервале концентраций $0 \div 1 \%$, и дальнейшее увеличение количества сенсibilизатора не меняет ширину зоны реакции. В то же время, согласно данным работы [1], критический диаметр при этом падает почти на порядок. Столь очевидное несоответствие между характером изменения этих двух величин, как отмечалось выше, может быть связано с изменением природы критического диаметра детонации НМ при добавлении ДЭТА. Для изучения этого вопроса были проведены эксперименты по регистрации течения на краю заряда при различной концентрации ДЭТА.

С этой целью скоростным фоторегистратором СФР, работающим в режиме щелевой развертки, регистрировалось свечение детонационного фронта при его распространении по заряду ВВ. Схема опытов приведена на рис. 3. Исследуемое ВВ помещалось в полипропиленовую оболочку с внутренним диаметром 57 мм

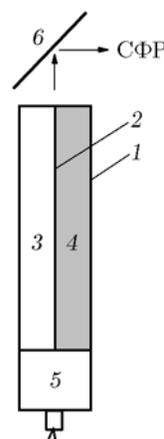


Рис. 3. Схема опытов по регистрации свечения детонационного фронта:

1 — оболочка, 2 — стенка, 3 — секция с НМ, 4 — секция со смесью НМ/ДЭТА, 5 — заряд, 6 — зеркало

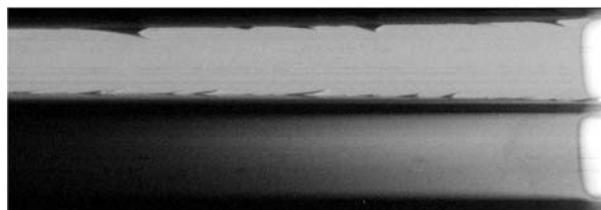


Рис. 4. Торцевая развертка свечения детонационного фронта нитрометана (сверху) и его смеси с 0.5 % (снизу)

и толщиной стенки 3 мм, которая по всей длине разделена полипропиленовой стенкой на две секции. Первая заполнялась чистым НМ, вторая — смесью НМ/ДЭТА. Длина оболочки составляла 300 мм. Инициирование детонации осуществлялось прессованным зарядом тротила. Свечение детонационного фронта после отражения от зеркала регистрировалось камерой СФР. На рис. 4 сверху представлена фоторазвертка свечения детонационного фронта НМ, а снизу — смеси НМ/ДЭТА 99.5/0.5. Время увеличивается слева направо. В чистом НМ на границе заряда периодически возникают зоны срыва реакции, проявляющиеся на развертке в виде темных областей. Их возникновение обусловлено боковыми волнами разрежения, приводящими к срыву реакции и распространению области нереагирующего ВВ к центру заряда. При этом увеличивается толщина ударно-сжатого слоя ВВ, в котором через время, равное периоду адиабатической индукции, проис-

ходит тепловой взрыв, и детонационный фронт вновь восстанавливается по всему сечению. Детально механизм возникновения волн срыва реакции и их эволюция исследовались в работе [7].

При добавлении 0.5 % ДЭТА свечение по всему детонационному фронту становится равномерным, без каких-либо признаков возникновения волн срыва реакции на краю заряда. Причем подавление данного вида неустойчивости происходит при очень малых концентрациях сенсibilизатора. На рис. 5,а приведена фоторазвертка свечения детонационного фронта в чистом НМ (сверху) и в смеси с 0.004 % ДЭТА (снизу), полученная в эксперименте, схема которого аналогична предыдущему опыту. Волны срыва реакции в данной смеси еще наблюдаются, и глубина распространения к центру заряда отдельных волн того же порядка, что и в чистом НМ, но частота их появления заметно уменьшилась. Добавление в НМ 0.0125 % ДЭТА приводит к полной стабилизации течения на краю заряда, что демонстрирует представленная на рис. 5,б развертка свечения детонационного фронта. В данном опыте смесь полностью заполняла полиэтиленовую оболочку диаметром 36.4 мм.

Эксперименты по регистрации краевых эффектов убедительно свидетельствуют о пороговом характере изменения течения в НМ при незначительной, порядка 0.01 %, концентрации ДЭТА. Следствием этого является отсутствие прямой связи между характером изменения критического диаметра и ширины зоны реакции в зависимости от концентрации сенсibilизатора.

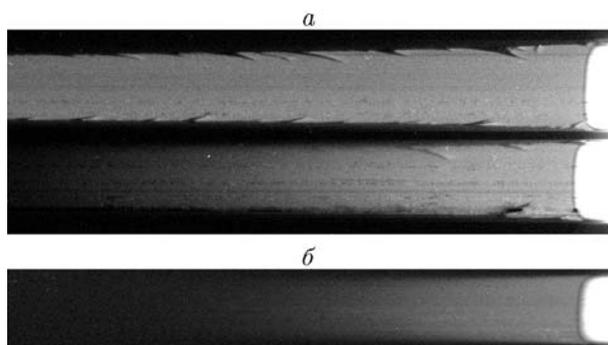


Рис. 5. Торцевая развертка свечения детонационного фронта нитрометана (а, сверху) и его смеси с 0.004 % (а, снизу) и 0.0125 % ДЭТА (б)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представления о природе критического диаметра d_{cr} стационарной детонации основаны на физическом принципе Харитона, согласно которому с уменьшением диаметра возрастает относительная потеря энергии из зоны химической реакции из-за разлета реагирующего ВВ в боковой волне разрежения [5]:

$$d_{cr} \approx 2ct, \quad (1)$$

где c — средняя скорость звука в зоне реакции, t — характерное время реакции. Рассмотрение более реальной схемы стационарного течения в детонационной волне заметно усложняет связь критического диаметра с кинетикой реакции и термодинамическими свойствами ВВ [16, 17]. Тем не менее основной вывод о пропорциональности критического диаметра детонации характерному времени реакции остается неизменным. Предположение о стационарности является принципиальным, но для некоторых жидких ВВ, в том числе и для НМ, оно не выполняется, как это видно на рис. 4, 5. Нестационарность в данном случае обусловлена неустойчивостью течения на краю заряда из-за сильной зависимости скорости химической реакции от температуры [7]. В результате спад давления (а значит, и температуры) в волне разрежения приводит к срыву реакции и росту области нереагирующего ВВ, глубина ее распространения зависит от периода адиабатической индукции теплового взрыва t_{ad} на краю заряда [7]. Таким образом, если при стационарном течении критический диаметр детонации определяется разлетом ВВ в волне разрежения (принцип Харитона), то при нестационарном — глубиной проникновения волн срыва реакции (принцип Дрёмина). В работе [7] отмечается, что формально при наличии волн срыва реакции можно использовать соотношение (1), если под временем реакции понимать t_{ad} , но при этом оно теряет всякий физический смысл, поскольку $t_{ad} \gg t$. Именно это является причиной отсутствия корреляции между характером изменения критического диаметра и временем реакции НМ в зависимости от концентрации сенсibilизатора. ДЭТА не только уменьшает время реакции, но и стабилизирует течение на краю заряда (см. рис. 4, 5), меняя тем самым природу критического диаметра детонации.

Следует отметить, что в НМ нестационарность имеет место только на краю заряда, то-

гда как течение в центральной части остается стационарным, что проявляется не только в постоянстве скорости детонации и других детонационных параметров, но и в отсутствии каких-либо пульсаций фронта, о чем свидетельствуют гладкие профили массовой скорости (см. рис. 1, 2). Неустойчивость такого типа, когда существуют волны срыва реакции при устойчивом фронте детонации в центральной части заряда, представляется достаточно очевидной, поскольку давление и температура на краю заряда ниже, чем в центре. Малые добавки ДЭТА увеличивают начальную скорость химической реакции, что приводит к стабилизации течения на краю заряда, и детонационный фронт в НМ становится абсолютно устойчивым.

Влияние ДЭТА на кинетику обусловлено тем, что малые добавки аминов приводят к образованию активных частиц, ускоряющих начальную стадию автокаталитической реакции разложения НМ [2, 14]. При этом, в частности, существенно меняются оптические свойства раствора НМ/ДЭТА, что проявляется при регистрации свечения детонационного фронта (см. рис. 4, 5). В чистом НМ яркое свечение наблюдается в течение всего времени регистрации, начиная с момента инициирования детонации. Наличие толстого слоя нереагирующего НМ не вызывает заметного поглощения излучения, что объясняется отсутствием активных частиц в исходном ВВ. Принципиально иная картина регистрируется в смеси НМ/ДЭТА. Наличие активных частиц в исходном ВВ приводит к тому, что они практически полностью поглощают излучение детонационного фронта, и только когда до выхода из трубы остается слой ВВ менее 10 см, появляется слабое свечение, интенсивность которого возрастает по мере приближения к свободному торцу заряда (см. рис. 4, 5).

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружено сильное влияние диэтилентриамин на устойчивость детонационной волны в нитрометане на краю заряда. Показано, что при малых концентрациях диэтилентриамин, составляющих сотые доли процента, происходит подавление волн срыва реакции, что изменяет физическую природу критического диаметра детонации. Именно этим объясняется сильное влияние аминов на критический диаметр при относительно небольшом изменении времени реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Engelke R. Effect of a chemical inhomogeneity on steady-state detonation velocity // Phys. Fluids. — 1980. — V. 23. — P. 785–880.
3. Sheffield S. F., Dattelbaum D. M., Engelke R., Alcon R. A., Crouzet B., Robbins D. L., Stahl D. B., Gustavsen R. L. Homogeneous shock initiation process in neat and chemically sensitized nitromethane // Proc. of 13th Intern. Detonation Symp., Norfolk, Virginia, USA, 2006. — P. 401–407.
4. Старшинов А. В., Кондриков Б. Н., Козак Г. Д., Райкова В. М. Гомогенный катализ при детонации нитрометана // Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация. — Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977. — С. 73–76.
5. Харитон Ю. Б. О детонационной способности взрывчатых веществ. Вопросы теории взрывчатых веществ: сб. ст. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. — Кн. 1. — С. 7–29.
6. Уткин А. В., Мочалова В. М., Логвиненко А. А. Влияние диэтилентриамин на структуру детонационных волн в нитрометане // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 4. — С. 107–113.
7. Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С., Шведов К. К. Детонационные волны в конденсированных средах. — М.: Наука, 1970.
8. Гареев Г. А., Свирская Л. Г. Химия нитрометана. — Новосибирск: Наука, 1995.
9. Химическая энциклопедия. Т. 2 / гл. ред. И. Л. Кнунянц. — М.: Сов. энцикл., 1990.
10. Engelke R., Bdzil J. V. A study of the steady-state reaction-zone structure of a homogeneous and a heterogeneous explosive // Phys. Fluids. — 1983. — V. 26, N 5. — P. 1210–1221.
11. Sheffield S. A., Engelke R., Alcon R. R., et al. Particle velocity measurements of the reaction zone in nitromethane // Proc. of 12th Detonation Symp., San Diego, California, USA, 2002. — P. 159–166.
12. Уткин А. В., Мочалова В. М., Торунцов С. И. Определение детонационных параметров жидких взрывчатых веществ // Хим. физика. — 2011. — Т. 30, № 6. — С. 72–77.
13. Waterman H. A. Determination of the complex moduli of viscoelastic materials with the ultrasonic pulse method (Part I) // Colloid and Polymer Sci. — 1963. — V. 192, iss. 1-2. — P. 1–8.
14. Lysne P. C., Hardesty D. R. Fundamental equation of state of liquid nitromethane to 100 kbar // J. Chem. Phys. — 1973. — V. 59, N 12. — P. 6512–6523.

15. **Кондриков Б. Н.** Расчет термодинамических параметров ударно-сжатого нитрометана // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 1. — С. 116–122.
16. **Михайлюк К. М., Трофимов В. С.** О возможном газодинамическом пределе распространения стационарной детонации // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 4. — С. 606–613.
17. **Кобылкин И. Ф., Соловьев В. С., Бойко М. М.** Критический диаметр стационарной детонации высокоплотных ВВ. Влияние оболочки // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 4. — С. 120–123.

Поступила в редакцию 13/V 2015 г.
