

УДК 534.222.2

ДЕТОНАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗБАВЛЕННЫХ ЖИДКИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ: СМЕСИ ТЕТРАНИТРОМЕТАНА С МЕТАНОЛОМ

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

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

Продолжены исследования, связанные с выяснением природы и механизма предела распространения детонации по концентрации при разбавлении жидких взрывчатых веществ невзрывчатыми жидкостями. В широком диапазоне концентраций разбавителя исследовано влияние на процесс детонации разбавления тетранитрометана метанолом. В экспериментах по подрыву смесей в стальных трубах различного диаметра получены данные по критическим (предельным) диаметрам. Проведено сопоставление с результатами выполненных ранее исследований смесей нитрометана с метанолом и нитробензолом. Рассмотрены отличия, обусловленные химическим взаимодействием тетранитрометана как активного окислителя с метанолом в качестве горючего компонента.

Ключевые слова: параметры детонации, электромагнитный метод, тетранитрометан, концентрационный предел, критический диаметр.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением исследований, направленных на обоснование представлений и выводов А. Н. Дрёмина в отношении предела распространения детонации по концентрации (ПДК) при разбавлении жидких взрывчатых веществ (ВВ) невзрывчатыми жидкостями [1]. В этом случае особое значение приобретает информация о закономерностях изменения детонационных характеристик по мере разбавления ВВ и приближения к ПДК. Имеющая самостоятельный практический интерес, эта информация необходима для выяснения собственно природы и механизма достижения такого предела. Согласно А. Н. Дрёмину, истинный предел распространения детонации по концентрации (ПДК_{tr}) для гомогенных смесей типа жидкое ВВ / невзрывчатая жидкость носит абсолютный характер и не может быть установлен ни одним из известных в настоящее время методов, в том числе теми, в которых используется зависимость критического диаметра детонации от концентрации $d_f(C)$. Условию достижения ПДК_{tr} отвечает равенство критического давления иницирования теплового взрыва при ударном сжатии (p_{cr}) давлению продуктов детонации (p_{CJ}). Исходя из этого предельную концентрацию раз-

бавителя для истинного предела было предложено определять по точке пересечения зависимостей $p_{cr}(C)$ и $p_{CJ}(C)$.

Цель настоящей работы состояла в получении данных, необходимых для построения зависимости $p_{CJ}(C)$, а также информации по критическим диаметрам детонации для смесей тетранитрометана с метанолом. Следует отметить, что в отличие от исследованных ранее смесей нитрометана с метанолом и нитробензолом [2, 3] тетранитрометан по отношению к органическим жидкостям является окислителем с существенно положительным кислородным балансом (КБ = 49 %).

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались смеси тетранитрометана и метанола с массовым содержанием последнего 7 ÷ 68 %. Плотность компонентов 1.639 и 0.793 г/см³, показатели преломления 1.1202 и 1.3288 соответственно. Температура смесей в экспериментах поддерживалась на уровне 18 ÷ 22 °С. Измеренная скорость детонации в тетранитрометане составила 6.37 ± 0.02 км/с.

Электромагнитный метод записи профиля массовой скорости детонационной волны $u(t)$ использовался для получения наиболее полного набора параметров, характеризующих детонационный процесс. Напряженность магнитного поля в опытах, проводимых на стационарной электромагнитной установке, находилась в пределах 312 ÷ 320 Э и контролировалась

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

© Ананьин А. В., Колдунов С. А., Гаранин В. А., Торуннов С. И., 2012.

в каждой серии опытов. Схема и условия эксперимента аналогичны описанным в предыдущих работах.

В качестве оболочек применялись трубы из нержавеющей (немагнитной) стали с внутренним диаметром $d = 50$ мм и толщиной стенок 3 мм, а также стеклянные оболочки диаметром $d = 56$ мм при толщине стенок 5 мм. Электромагнитные датчики из алюминиевой фольги различной толщины (50, 30, 20 и 10 мкм) с площадью рабочей поверхности 10×10 мм устанавливались непосредственно в жидкости на расстоянии $120 \div 130$ мм от дна. Для измерения скорости детонации использовались ступенчатые датчики с расстоянием между ступеньками (базой измерения) $20 \div 25$ мм. В смесях с содержанием метанола 18 и 25 % (соответствует стехиометрии для реакции окисления) измерение скоростей детонации проводилось в стальных оболочках диаметром 22 мм электроконтактным методом. Датчиками служили пары витых проволочек, натянутых в разных сечениях оболочки, регистрировалось время прохождения фронтом базы около 70 мм.

Влияние разбавления тетранитрометана на критический диаметр детонации изучалось в опытах по подрыву смесей различной концентрации в стальных трубах с внутренним диаметром 5, 13, 22, 30, 50 и 82 мм и толщиной стенок 3 мм. Оболочки заполнялись на всю исходную длину — от $15d$ до $6.5d$. Факт прохождения (незатухания) детонации устанавливался методом пластины-свидетеля, электроконтактным методом измерения скорости фронта и с помощью щелевой фоторазвертки процесса с торца заряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения скорости детонации D , представленные на рис. 1, указывают на немонотонность ее изменения с ростом содержания метанола (М). В отличие от непрерывного падения скорости детонации с разбавлением, наблюдаемого в смесях нитрометана с метанолом и с нитробензолом, присутствие в тетранитрометане (ТНМ) уже относительно небольшого по массе количества метанола (до 7 %) приводит к дополнительному энерговыделению в пределах детонационного фронта и соответственно к росту скорости детонации от 6.37 км/с в чистом ТНМ до 6.62 км/с. Только

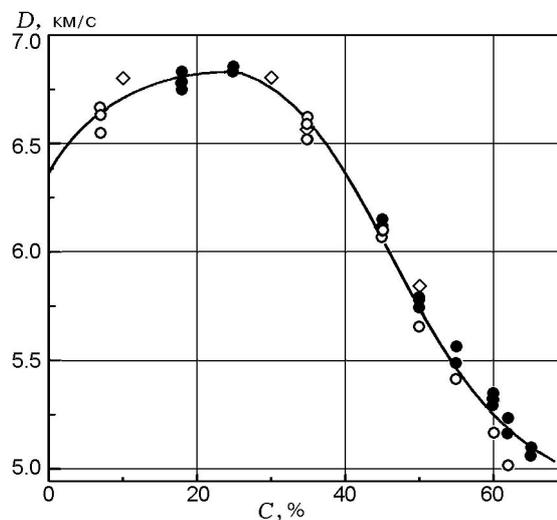


Рис. 1. Зависимость скорости детонации от содержания метанола:

● — стальная оболочка, ○ — стеклянная оболочка, ◇ — данные [6]

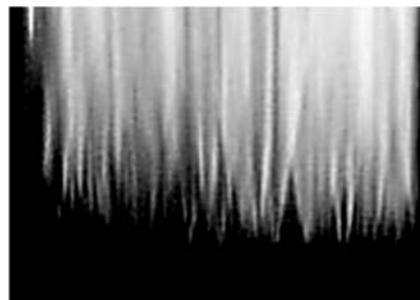


Рис. 2. Щелевая фоторазвертка выхода фронта детонационной волны на свободную поверхность в смеси ТНМ/М 35/65 (стальная оболочка диаметром 50 мм, заполненная на длину 100 мм)

после достижения наибольшего значения скорости $D = 6.83$ км/с, измеренной в стехиометрической смеси ТНМ/М 75/25, следует непрерывный спад скорости детонации до 5.08 км/с в смеси с содержанием метанола 65 %, которая соответствует пределу распространения детонации в стальной оболочке диаметром 50 мм. Наблюдаемое в смесях ТНМ/М прохождение скорости детонации через максимум вообще является характерной особенностью растворов тетранитрометана с органическими жидкостями (см., например, [4]).

Детонационный фронт в чистом тетранитрометане является гладким (устойчивым) [5]. В настоящей работе устойчивость фронта в

смесях ТНМ/М специально не исследовалась, в основном из-за слабого самосвечения фронта в смесях. Однако можно утверждать, что с ростом концентрации метанола детонационный фронт становится пульсирующим, как это наблюдается при разбавлении нитрометана. На рис. 2 приведена фоторазвертка выхода фронта детонационной волны на свободную поверхность смеси ТНМ/М 35/65, которая явно указывает на неоднородное развитие превращения.

Регистрация на осциллограммах профиля детонационной волны химпика позволяет выделить состояние Чепмена — Жуге и получить, как и в предыдущих исследованиях, достаточно большой набор параметров, характеризующих детонационный процесс. Профили с отчетливым пиком регистрируются на осциллограммах массовой скорости $u(t)$ (рис. 3) как в чистом ТНМ, так и в его смесях в диапазоне концентраций метанола $C = 45 \div 55 \%$. При $C > 60 \%$ структура пика претерпевает из-

менение: происходит уширение пика и на профиле появляются два излома (рис. 4, показаны стрелками). Время появления второго излома находится в пределах $\approx 0.40 \div 0.50$ мкс. Вблизи стехиометрии, т. е. при $C \leq 35 \%$, пик на осциллограммах вообще отсутствует (рис. 5). Возможно, в этом случае время $t_{СЖ}$ оказалось сравнимым с «завалом» фронта осциллограмм (примерно $0.05 \div 0.07$ мкс) и массовая скорость на фронте соответствует $u_{СЖ}$.

Определенные с помощью электромагнитного метода детонационные характеристики смесей ТНМ/М представлены в таблице. Здесь значения $u_{СЖ}$ являются средними из 3 \div 6 опытов; максимальные отклонения от измеренных не превышают 1.5 % (для концентраций метанола $C = 60 \div 65 \%$ приведены диапазоны массовых скоростей, отвечающие двум изломам). Скорости детонации также представлены средними значениями. При этом результаты опытов в стеклянных оболочках при $C > 60 \%$

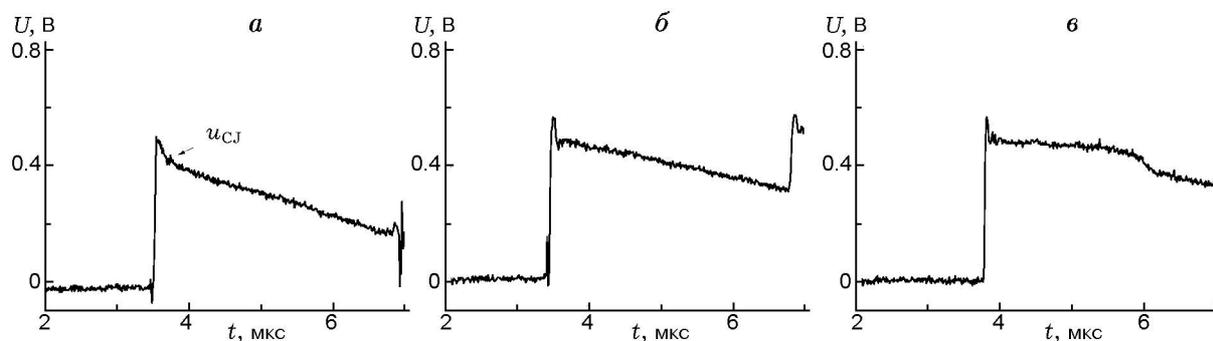


Рис. 3. Профили массовой скорости детонационной волны:

a — чистый ТНМ (датчик толщиной 50 мкм); *б, в* — смесь ТНМ/М 55/45 (*б* — ступенчатый датчик 50 мкм, *в* — датчик 20 мкм); опыты в стеклянных оболочках

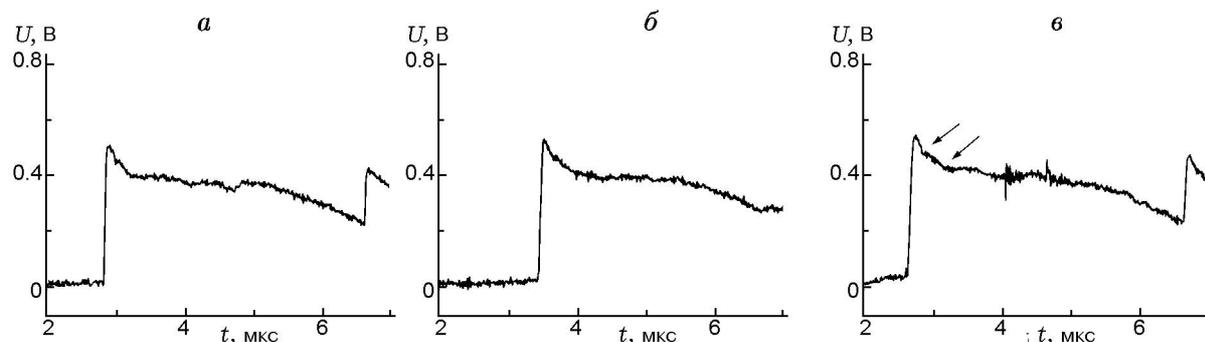


Рис. 4. Профили массовой скорости детонационной волны в смесях ТНМ/М:

a — ТНМ/М 40/60, ступенчатый датчик 50 мкм; *б* — 38/62, датчик 50 мкм; *в* — 35/65, ступенчатый датчик 50 мкм; опыты в стальных оболочках

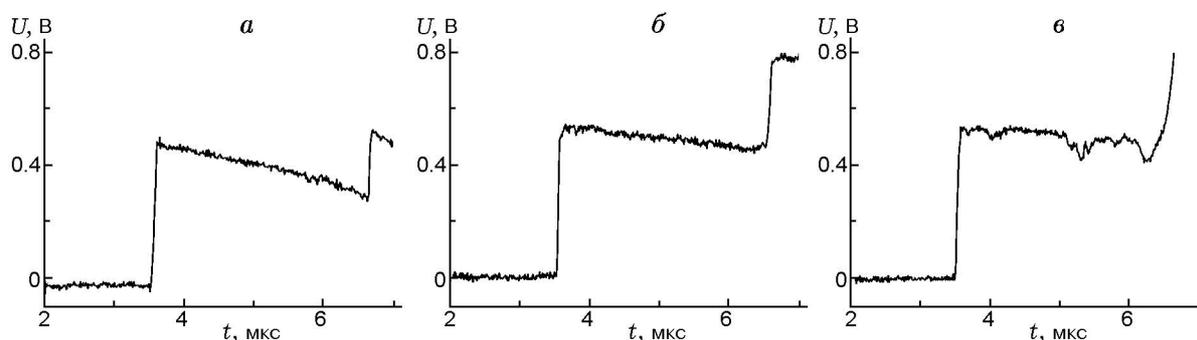


Рис. 5. Профили массовой скорости детонационной волны в смесях ТНМ/М:

a — ТНМ/М 93/7, ступенчатый датчик 30 мкм; *б, в* — 65/35 (*б* — ступенчатый датчик 30 мкм, *в* — датчик 20 мкм); опыты в стальных оболочках

Параметры детонации смесей ТНМ/М

<i>C</i> , %	ρ_0 , г/см ³	<i>D</i> , км/с	u_{CJ} , км/с	p_{CJ} , ГПа	t_{CJ} , мкс	<i>n</i>
0	1.639	6.37	1.47	15.3	0.18 ÷ 0.22	3.3
7	1.523	6.62	1.61	16.2	<0.05	3.1
35	1.191	6.58	1.72	13.5	<0.05	2.8
45	1.129	6.11	1.52	10.5	0.10 ÷ 0.12	3.0
50	1.066	5.72	1.34	8.2	0.26 ÷ 0.31	3.3
55	1.030	5.50	1.25	7.1	0.28 ÷ 0.31	3.4
60	0.996	5.27	1.34 ÷ 1.39 1.20 ÷ 1.22	6.3	0.17 ÷ 0.19 0.38 ÷ 0.42	3.4
62	0.983	5.20	1.37 ÷ 1.41 1.20 ÷ 1.22	6.2	0.20 ÷ 0.24 0.40 ÷ 0.50	3.3
65	0.965	5.08	1.39 ÷ 1.43 1.25 ÷ 1.28	6.2	0.20 ÷ 0.24 0.44 ÷ 0.52	3.0

не учитывались, поскольку эти скорости оказались заметно меньше получаемых в стальных оболочках. По-видимому, в этом случае сказывается неблагоприятное влияние более слабой оболочки на распространение детонационного процесса. Давление продуктов детонации рассчитывалось по формуле сохранения импульса $p_{CJ} = \rho_0 D u_{CJ}$. В случае сильно разбавленных смесей (60 ÷ 65 %) в расчете использовались средние значения массовой скорости во втором изломе. Показатель политропы продуктов взрыва $n = D/u_{CJ} - 1$ близок к 3, т. е. значения *n* находятся в обычном для конденсированных ВВ диапазоне. Наименьшие значения *n* достигаются вблизи стехиометрии, что, вероятно, связано с активным окислением метанола и образованием полноценных газообразных продуктов. Дальнейшее увеличение *n* отража-

ет, очевидно, возрастание доли неокисленного метанола, которая «портит» продукты детонации.

Изменение давления p_{CJ} непосредственно при приближении к ПДК может быть аппроксимировано зависимостью $p_{CJ} = 41.2 - 106\alpha + 80\alpha^2$ [ГПа] при массовой доле метанола $\alpha = 0.35 \div 0.65$. Отметим, что вблизи ПДК темп падения p_{CJ} замедляется, что также наблюдалось и в смесях нитрометана с метанолом.

Поскольку выделение энергии при окислении метанола носит интермолекулярный характер, т. е. требует, казалось бы, больших времен для превращения вещества, представляет интерес факт уменьшения времени реакции (вплоть до отсутствия пика на осциллограммах) по мере приближения к стехиометрическому составу. С другой стороны, уширение

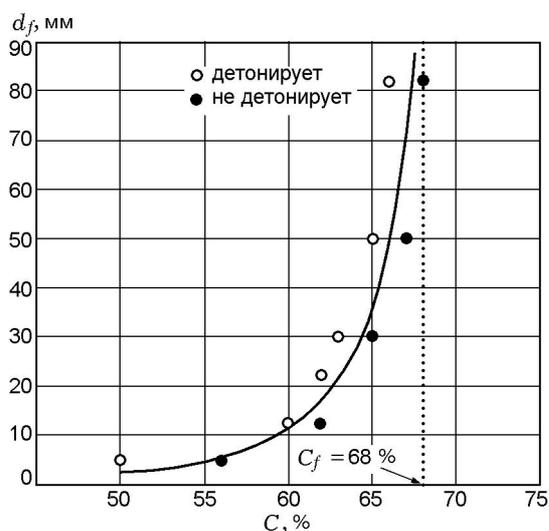


Рис. 6. Результаты опытов по изучению детонационной способности смесей ТНМ/М в стальных оболочках толщиной 3 мм

пика и появление второго излома на профиле $u(t)$ вдали от стехиометрии, очевидно, следует связывать с увеличением времени превращения во фронте детонации и проявлением стабильности.

Результаты по влиянию разбавления тетранитрометана метанолом на детонационную способность приведены на рис. 6. Из рисунка следует, что смеси ТНМ/М сохраняют способность детонировать при массовом содержании тетранитрометана не менее 34 % (объемная концентрация метанола при этом достигает ≈ 80 %). Предельная концентрация разбавителя $C_f = 68$ % отвечает катастрофическому росту критического диаметра детонации d_f , т. е. потере способности детонировать, по крайней мере, в реальных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование электромагнитного метода для регистрации профиля детонационных волн позволило получить достаточно большой объем данных, характеризующий процесс детонации в смесях тетранитрометана с метанолом.

Возможность дополнительного энерговыделения во фронте детонации в этих смесях за счет окисления метанола как горючего компонента приводит к определенным отличиям в характере изменения параметров детонации в сравнении с результатами, полученными при

исследовании смеси нитрометана с метанолом. Кроме вполне объяснимой немонотонности в изменении параметров детонации и сохранения способности детонировать при существенно большем разбавлении метанолом тетранитрометана, чем нитрометана, получены результаты, которые представляют самостоятельный интерес. Это касается «исчезновения» химпика в области стехиометрии и усложнения его структуры с ростом содержания метанола и приближением к ПДК. Следует отметить, что в работе [6] при исследовании смесей ТНМ/М с применением лазерной методики получены качественно подобные результаты. Однако в количественном отношении результаты (характерные времена и скорости) заметно отличаются. Этот факт нуждается в особом рассмотрении и проведении специальных экспериментов.

Авторы выражают благодарность за помощь при проведении опытов В. Я. Андрианову, С. Ф. Кузнецову и Л. И. Саввину.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Dremin A. N.** On the limit of detonation on concentration of liquid explosives' mixtures with non-explosive diluents // Proc. of 13th Symp. (Intern.) on Detonation, Norfolk, USA, 2006. — P. 720–724.
2. **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.
3. **Колдунов С. А., Ананьин А. В., Гаранин В. А., Торунов С. И.** Детонационные характеристики разбавленных жидких взрывчатых веществ: смеси нитрометана с метанолом // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 1. — С. 117–122.
4. **Зотов Е. В.** Электроискровое инициирование жидких взрывчатых веществ. — Саров: ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2004.
5. **Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С., Шведов К. К.** Детонационные волны в конденсированных средах. — М.: Наука, 1970.
6. **Мочалова В. М., Уткин А. В., Гаранин В. А., Торунов С. И.** Исследование структуры детонационных волн в тетранитрометане и его смесях с метанолом // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 3. — С. 95–100.

Поступила в редакцию 22/VI 2011 г.