

ного компонента, позволяющие оценивать значения определяющих параметров, при которых в идеальной газовой горючей смеси может возникнуть стационарная детонационная волна по механизму [1]. Найденные выражения, справедливые для линейных профилей, легко обобщаются на случай произвольных распределений начальной температуры и концентрации.

В заключение авторы выражают благодарность В. В. Митрофанову за полезные обсуждения и Ф. Г. Ягафарову за помощь в проведении расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б., Либрович В. Б. и др. О возникновении детонации в неравномерно нагретом газе // ПМТФ.— 1970.— № 2.— С. 76.
2. Гельфанд Б. Е., Поленов А. П., Фролов С. М. и др. К вопросу о возникновении детонации в неравномерно нагретой газовой смеси // ФГВ.— 1985.— 21, № 4.— С. 118.
3. Гельфанд Б. Е., Фролов С. М., Поленов А. П. и др. Возникновение детонации в областях с неоднородным распределением температуры и концентрации // Там же.— 1988.— 24, № 6.— С. 101.
4. Гельфанд Б. Е., Фролов С. М., Цыганов С. А. Возникновение детонации при многостадийном самовоспламенении // Там же.— 1989.— 25, № 4.— С. 93.
5. Махвиладзе Г. М., Рогатых Д. И. Начальные неоднородности температуры и концентрации — причина взрывного протекания химических реакций в газе.— М., 1988.— (Препр./АН СССР. ИПМ; № 321).
6. Zeldovich Y. B. // Combust. Flame.— 1980.— 39, N 2.— P. 211.
7. Ягафаров Ф. Г., Загускин В. Л. и др. Деп. в ЦНИИНТИ.— 1984.— № ДР-453.
8. Гельфанд Б. Е., Фролов С. М., Цыганов С. А. // Хим. физика.— 1989.— 8, № 5.— С. 655.
9. Гельфанд Б. Е., Махвиладзе Г. М., Рогатых Д. И. и др. Критерий спонтанного возникновения взрывного распространения реакции на неоднородном распределении периода задержки самовоспламенения.— М., 1989.— (Препр./АН СССР. ИПМ; № 424).
10. Ландау Л. Д., Лифшиц В. М. Гидродинамика.— М.: Наука, 1988.— 470 с.
11. Зайдель Р. М., Зельдович Я. Б. Одномерная неустойчивость и затухание детонации // ПМТФ.— 1963.— № 6.— С. 59.

г. Дзержинск

Поступила в редакцию 11/XII 1989,
после доработки — 27/XI 1990

УДК 534.222.2 : 553.81 : 54—114

И. Ю. Мальков

ОБРАЗОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ АЛМАЗНОЙ ФАЗЫ УГЛЕРОДА В УСЛОВИЯХ ДЕТОНАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ

Исследовано образование УДА в условиях детонации гетерогенных смесевых составов типа октоген + жидкая органическая добавка. Показано, что на процесс зарождения и роста алмазной фазы большое влияние оказывают как особенности молекулярного строения добавок, так и параметры нагружения.

Большое значение в физико-химии ударных волн имеет изучение превращений, происходящих в органических веществах при динамическом воздействии. После обнаружения в продуктах детонации конденсированных взрывчатых веществ ультрадисперсной алмазной фазы (УДА) интерес к такого рода превращениям существенно вырос.

В работах [1, 2] показано, что образование УДА происходит и при разложении инертных органических веществ, если их ввести в качестве добавок к мощным ВВ. Сходство условий синтеза, близость размеров образующихся частиц алмаза, а также наличие только кубической модификации позволило авторам сделать вывод, что существует «единая общность» процесса образования алмазной фазы углерода как при де-

струкции инертных органических веществ, так и при детонационном превращении. В то же время замечено, что интенсивность образования УДА, а также размеры образующихся частиц могут существенно отличаться.

В данной работе сообщается о дальнейшем исследовании процесса образования УДА при разложении органических жидкостей в условиях детонации смесевых составов. Основное внимание уделяется изучению возможности влияния на синтез УДА исходной молекулярной структуры добавок и параметров нагружения.

Методика экспериментов

С целью создания необходимых для синтеза УДА условий органические жидкости добавлялись в качестве наполнителей к насыщенному октогену. Средний размер зерна ВВ составлял около 0,5 мм, а его количество во всех зарядах равнялось 500 г. Для удобства смеси помещались в тонкостенные полиэтиленовые стаканы и инициировались шашкой из окфола весом в 10 г.

Эксперименты проводились в герметичной стальной камере объемом ~2 м, которая перед подрывом заполнялась инертным газом под давлением, достаточным для эффективного предотвращения графитизации УДА. Количество образующегося в результате детонации зарядов конденсированного углерода (КУ) и содержание в нем ультрадисперсной алмазной фазы ($C_{УДА}$) определялось аналогично [7]. Для оценки и сопоставления реализующихся в разных зарядах давлений электроконтактным методом измерялась скорость детонации. С этой целью смеси помещались в винипластовые трубы диаметром 30 мм с толщиной стенок 2 мм. База измерений составляла 40 мм и располагалась на расстоянии не менее 4-х диаметров от места инициирования. Данные, полученные в 4,5 экспериментах, усреднялись, при этом разброс значений не превышал 60 м/с.

Результаты экспериментов

В работе исследовалось образование УДА при разложении в условиях детонации органических жидкостей: предельного, непредельного и ароматического рядов, имеющих в своем составе различные функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ и др.). Всего в качестве добавок к ВВ исследовано около 40 различных веществ. Результаты некоторых экспериментов приведены в таблице. Здесь $c_{\text{вес}}$ — массовая доля добавки

Добавка	$c_{\text{вес}}$, %	$\rho_{\text{доб}}$, г/см	$\rho_{\text{см}}$, г/см	$D_{\text{см}}$, км/с	$C_{\text{УДА}}$, %	$d_{\text{ср}}$, нм
Гексан (C_6H_{14})	12	0,67	1,56	7,82	16	5,3
Декан ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)	12,2	0,73	1,59	8,00	15	4,0
Тетрадекан ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$)	14	0,8	1,63	—	7	3,8
Пентанол ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$)	12,5	0,814	1,61	8,17	20	—
Октанол ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$)	12,7	0,827	1,63	8,28	17	3,8
Гликоль ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$)	15	1,114	1,67	8,60	35	2,4
Глицерин ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$)	23	1,26	1,67	8,45	33	1,8
Бензол (C_6H_6)	14	0,88	1,63	7,80	55	4,9
Бензиловый спирт ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$)	15,2	1,046	1,68	8,10	50	3,6
Нитробензол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)	17,3	1,23	1,73	8,01	58	5,3
Аллиловый спирт ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$)	13,8	0,854	1,65	8,14	55	—
Пропаргиловый спирт ($\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$)	13,3	0,972	1,67	8,06	65	5,0
Ацетонитрил ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$)	12,4	0,783	1,61	—	57	—
Анилин ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)	14,7	1,022	1,68	8,05	33	3,5
Аллиламин ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$)	12,3	0,761	1,61	—	42	—

в смеси; $D_{см}$ — скорость детонации; $d_{ср}$ — средний размер образующихся частиц УДА.

Прежде всего следует отметить, что во всех опытах в сохранных продуктах детонации обнаружен ультрадисперсный алмаз. Однако, как видно из таблицы, для разных веществ его содержание может отличаться более чем в 5 раз. При близком значении параметров нагружения естественно связать наблюдаемое в ряде случаев значительное отличие содержания УДА с различным характером поведения добавок в условиях детонации и прежде всего в способности испытывать быстрые превращения с выделением свободного углерода.

Экспериментальные данные, полученные в [3], свидетельствуют о том, что предельные углеводороды C_nH_{2n+2} в широком диапазоне давлений ударного сжатия имеют линейные в $D-u$ -координатах адиабаты Гюгонио. Поэтому можно предположить, что разложение предельных углеводородов в детонационной волне носит чисто деструктивный характер. В ударном фронте молекулы этих веществ не претерпевают качественных изменений, а освобождение атомов углерода от водорода происходит на более поздних стадиях нагружения, когда необходимые для эффективного зарождения алмазной фазы давления успевают снизиться. Этим объясняется низкое содержание УДА в продуктах разложения таких веществ, как гексан, декан и тетрадекан.

Существенно по-иному ведут себя ароматические вещества, которые, как известно, при ударном сжатии испытывают быстрые превращения с выделением конденсированного углерода [4—6]. Неустойчивость ароматических молекул в условиях динамических нагрузок в сочетании с относительно низкой концентрацией в них атомов водорода приводит к тому, что образование свободных или связанных только друг с другом атомов углерода происходит на ранних стадиях нагружения, возможно, в непосредственной близости к ударному фронту, что существенно ускоряет процесс зарождения и роста алмазной фазы. Этими же причинами, вероятно, объясняется высокое содержание УДА в продуктах разложения веществ с ненасыщенными углеродными связями, превращения в которых при ударном нагружении, по-видимому, могут начинаться с «раскрытия» кратных связей.

Заметим, что предельные и ароматические добавки оказывают существенно разное влияние на детонационные параметры смесей, что проявляется при сопоставлении такого относительно слабочувствительного к происходящим в зоне химических реакций процессов параметра, как волновая скорость установившейся детонации. При этом, поскольку в высокоплотных, крупнодисперсных смесях одним из определяющих детонационные характеристики факторов является сжимаемость добавки [9], сопоставление удобно проводить в ΔD -, c_0 -координатах ($\Delta D = D_{см} - D_{окт}$ — увеличение скорости детонации пористого октогена при заполнении пор жидкостью, $D_{см}$ — экспериментально определяемая скорость установившейся скорости детонации смеси, $D_{окт}$ — скорость детонации пористого октогена при плотности $\rho_{окт}$ его заряжания в смеси, c_0 — скорость звука в добавке при нормальных условиях).

На рис. 1 приведены экспериментальные значения ΔD , полученные в данной работе. Значения c_0 взяты из [10], а $D_{окт}$ рассчитывалось по формуле: $D_{окт} = 9,05 - 3,34(4,9 - \rho_{окт})$. Видно, что при близких значениях скорости звука в добавках увеличение скорости детонации при добавлении к октогену ароматических веществ всегда меньше, чем для веществ с ненасыщенными углеродными связями.

Относительно более быстрому появлению в химике свободного углерода способствует также наличие в молекулах атомов, способных эффективно связывать атомы водорода, что, вероятно, и происходит на примере одно- и многоатомных спиртов предельного ряда. Как видно из таблицы, с увеличением вклада в молекулах этих веществ гидроксильных групп ($-OH$) содержание УДА в продуктах детонации также

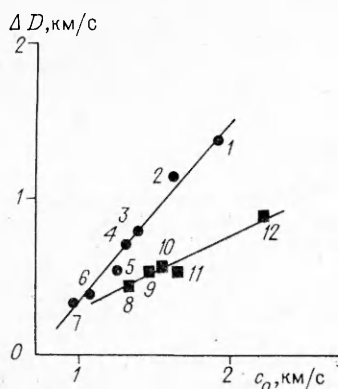


Рис. 1. Зависимость ΔD для смесей октогена с органическими добавками от скорости звука в добавке.
 1 — глицерин; 2 — этиленгликоль; 3 — октанол; 4 — аллиловый спирт; 5 — декан; 6 — гексан; 7 — амил бромистый; 8 — бензол; 9 — нитробензол; 10 — бензиловый спирт; 11 — анилин; 12 — тротил.

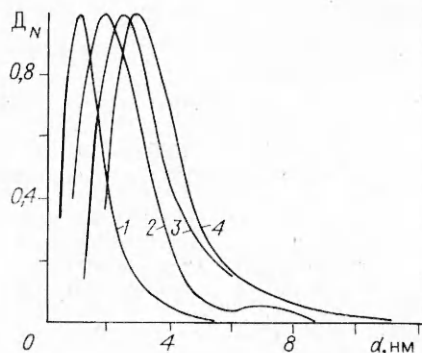


Рис. 2. Распределения частиц УДА по размерам.
 1 — глицерин, $d_{ср} = 1,8$ нм; 2 — этиленгликоль, $d_{ср} = 2,4$ нм; 3 — октанол, $d_{ср} = 3,8$ нм; 4 — этиловый спирт, $d_{ср} = 4,1$ нм.

возрастает. Особо следует отметить возможность влияния на процесс образования алмазной фазы аминогруппы ($-\text{NH}_2$).

Так, в продуктах разложения смесей октогена с аллиламином и анилином обнаружено пониженное по сравнению с тем, что ожидалось, содержание УДА. Возможно, такое влияние объясняется близостью значений валентных углов связей азота в аминогруппе ($\alpha \approx 107^\circ$) и углерода в структуре алмаза ($\alpha = 109,5^\circ$). Это может приводить к насыщению свободных валентностей атомов углерода, находящихся на поверхности алмазоподобных зародышевых частиц, что будет существенно препятствовать их росту.

Помимо особенностей строения исходной молекулярной структуры веществ большое влияние на процессы зарождения и роста алмазной фазы оказывает изменение параметров нагружения. Расчет в предположении справедливости аддитивного приближения давлений детонации для различных составов дает значения, лежащие в пределах 20—30 ГПа. Оценка температуры синтеза в каждом конкретном случае ввиду сложности и многообразия происходящих в химике гетерогенных смесей процессов представляется спорной. Однако, качественно можно считать, что с ростом плотности добавки средняя температура в зоне химических реакций будет падать.

На рис. 2 приведены распределения по размерам частиц УДА, содержащихся в продуктах детонации смесей октогена с одно- и многоатомными спиртами предельного ряда. Видно, что с увеличением плотности добавок размеры образующихся частиц существенно уменьшаются. Более высокие давления в сочетании с относительно низкими температурами в зоне химических реакций приводят к тому, что ограничение роста частиц УДА [7, 8] происходит существенно раньше, и как следствие дисперсность алмазной фазы резко возрастает.

Выводы

1. В условиях детонации смесевых составов влияние на синтез УДА исходной молекулярной структуры органических добавок проявляется прежде всего через способность испытывать на более ранних стадиях нагружения превращения с выделением свободного углерода.

2. Дисперсность образующейся при разложении добавок алмазной фазы сильно зависит от реализующихся в волне детонации термодинамических параметров.

Автор благодарен В. М. Титову за постоянное внимание к работе, В. Н. Коломийчуку за получение распределений частиц по размерам и Ф. А. Сагдиеву за помощь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю., Титов В. М. Синтез алмаза при динамическом нагружении органических веществ // Докл. АН СССР.— 1988.— 303, № 3.— С. 625.
2. Titov V. M., Anisichkin V. F., Mal'kov I. Yu. Diamond synthesis from dynamically loaded organic matter: Shock compression of condensed matter.— N. Y., 1990.
3. Трунин Р. Ф., Жерноклетов М. В. и др. Динамическая сжимаемость насыщенных и ароматических углеводородов: Материалы IV Всесоюз. совещ. по детонации.— Черноголовка, 1988.— Т. 1.— С. 166.
4. Бабарэ Л. В., Дремин А. Н. и др. Полимеризация труднополимеризуемых органических соединений при ударном сжатии // ФГВ.— 1969.— 5, № 4.
5. Якушев В. В., Дремин А. Н. и др. Физические свойства и превращение нитробензола при динамических давлениях до 30 ГПа // ФГВ.— 1979.— 15, № 4.
6. Dick R. D. Shock wave compression of benzene, carbon disulfide, carbon tetrachloride and liquid nitrogen // J. Chem. Phys.— 1970.— 52, N 12.— P. 6021.
7. Титов В. М., Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // ФГВ.— 1989.— 25, № 3.— С. 117.
8. Ершов А. П., Куперштох А. Л., Коломийчук В. Н. Образование фронтальных структур при взрыве // Письма в ЖТФ.— 1990.— 16, № 3.— С. 42.
9. Кондриков Б. Н., Шаповал В. Н. Вопросы теории конденсированных систем: Тр. МХТИ.— 1980.— 112.— С. 134.
10. Таблицы физических величин: Справочник/Под ред. И. К. Кикоина.— М.: Атомиздат, 1976.

г. Новосибирск

Поступила в редакцию 20/XI 1990

УДК 539.63

А. Л. Бугримов

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ШИРИНЫ ОБЛАСТИ СЖАТИЯ ТВЕРДОГО МАТЕРИАЛА В УВ

На основе закона сохранения массы найден закон распределения массовой скорости за фронтом ударной волны пилообразной формы в одномерной постановке. Получена зависимость для определения ширины области сжатия твердого материала в ударной волне с использованием лишь одного экспериментально фиксируемого параметра — смещения слоя материала при прохождении по нему ударной волны.

Известно, что массовая скорость u во фронте ударной волны (УВ) определяется зависимостью [1, 2]

$$u = D(1 - \rho_0/\rho), \quad (1)$$

где D — волновая скорость; ρ_0 — начальная плотность; ρ — плотность сжатого вещества. Формула (1) получена из условия сохранения массы по обе стороны поверхности разрыва и соответствует тому, что УВ имеет ступенчатую форму.

В ряде работ (например, [2—4]) устанавливается характер распределения плотности и некоторых других параметров в зоне ударного перехода. Однако характер изменения массовой скорости за фронтом УВ остается неясным. Кроме того, не существует достаточно убедительных оценок ширины области сжатия твердых материалов в УВ. Этим двум вопросам и посвящена настоящая работа.

Рассмотрим плоскую волну пилообразной формы, распространяющуюся в сторону положительных значений оси Ox (рис. 1) с волновой скоростью D . Ширину области сжатия в УВ обозначим через L и опре-