

СТРУКТУРА ЗОНЫ РЕАКЦИИ СТАЦИОНАРНОЙ ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ В ДИНИТРОДИАЗАПЕНТАНЕ

А. В. Уткин, А. В. Ананьин, С. В. Першин

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

С использованием лазерного интерферометра и электромагнитной методики зарегистрированы профили массовой скорости в 2,4-динитро-2,4-диазапентане различной плотности. Показано, что время реакции составляет ≈ 300 нс и слабо зависит от плотности, а давление в химпике может в два раза превышать давление в точке Чепмена — Жуге. Каких-либо особенностей на зарегистрированных профилях массовой скорости в зоне химической реакции, связанных с образованием алмаза, не наблюдалось.

Ключевые слова: детонационная волна, динитродиазапентан, ударная адиабата, ультрадисперсный алмаз.

Детонационный синтез ультрадисперсного алмаза (УДА) стимулирует изучение особенностей структуры зоны реакции стационарных детонационных волн, поскольку согласно многочисленным исследованиям образование алмаза происходит преимущественно до точки Чепмена — Жуге [1, 2], хотя в появившихся в последнее время работах (см., например, [3]) указывается, что этот процесс может продолжаться и в волне разгрузки. В любом случае, однако, при формировании химпика [4] необходимо учитывать возможность резкого изменения давления в зоне реакции, в связи с чем параметры в точке Чепмена — Жуге не характеризуют однозначно условия синтеза. По оценкам авторов [5] в большинстве твердых высокоплотных взрывчатых веществ (ВВ) превышение величины пика Неймана над состоянием Чепмена — Жуге близко к $1,3 \pm 0,1$. Нет, однако, никаких физических ограничений как на возможность существования химпика со значительно большей относительной величиной, так и на возможность его полного отсутствия при определенных условиях [6–10]. Поэтому в каждом конкретном случае требуется экспериментальное исследование структуры зоны реакции ВВ, ее зависимости от начальной плотности и, вообще говоря, диаметра заряда.

В данной работе такое исследование выполнено для 2,4-динитро-2,4-диазапентана, $C_3H_8N_4O_4$ (ДНП) [11]. Это ВВ характеризуется отрицательным кислородным балансом

($-58,5\%$), его монокристаллическая плотность $1,49$ г/см³, температура плавления $54 \div 55$ °С. Интерес к данному веществу обусловлен следующими причинами. Для получения УДА обычно используются ВВ ароматического ряда, молекулы которого содержат компактные группы атомов углерода, тогда как ДНП является ациклическим веществом, атомы углерода в молекуле разделены атомами азота, что позволяет исследовать влияние молекулярной структуры ВВ на результаты детонационного синтеза алмазов. В работах [12, 13] показано, в частности, что при максимальной начальной плотности количество углеродной фракции в продуктах детонации ДНП и доля алмаза в ней значительно меньше, чем в ароматических ВВ. Причем образование алмаза начинается, когда начальная плотность ρ_0 превышает $1,39$ г/см³. При этой плотности электросопротивление продуктов детонации минимально и на зависимости скорости детонации от плотности $D(\rho_0)$ наблюдается излом. Поэтому представляет интерес исследование структуры зоны реакции ДНП при плотностях, ниже и выше критической, с целью обнаружения особенностей, которые могут проявиться при образовании алмаза. В этой связи в данной работе эксперименты проводились при $\rho_0 = 1,34$ и $1,49$ г/см³.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование структуры детонационной волны осуществлялось лазерным интерферометром VISAR [14] (временное разрешение

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 03-03-32460).

Номер опыта	ρ_0 , г/см ³	d , мм	l , мм	h_{Al} , мкм	W_p , м/с	$W_{p,0}$, м/с	W_N , м/с	N
1	1,49	30	60	100	2950	3080 ± 20	3000 ± 100	$1,7 \pm 0,1$
2				200	2860			
3				400	2680			
4				800	2470			
5	1,49	60	90	100	2960	3080 ± 20	3000 ± 100	$1,6 \pm 0,1$
6				200	2870			
7				400	2720			
8	1,34	30	60	100	2990	3120 ± 20	3100 ± 100	$1,9 \pm 0,1$
9				200	2790			
10				400	2620			
11				800	2410			
12	1,49	40	60	—	—	—	—	—
13	1,34	40	60	—	—	—	—	—

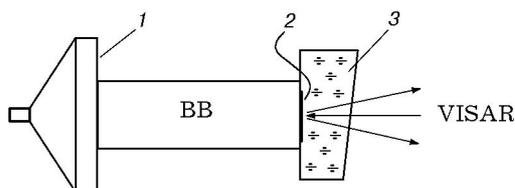


Рис. 1. Схема экспериментов:
 1 — плосковолновой генератор, 2 — алюминиевая фольга, 3 — водяное окно

ние $2 \div 3$ нс, точность измерения скорости ± 10 м/с) и электромагнитными датчиками. Схема экспериментов в опытах с интерферометром приведена на рис. 1. Детонация инициировалась ударной волной с амплитудой более 4 ГПа, создаваемой плосковолновым генератором. Диаметр d и длина l зарядов указаны в таблице и выбирались таким образом, чтобы обеспечить выход детонации на стационарный режим. Зондирующее излучение отражалось от алюминиевой фольги толщиной $h_{Al} = 100 \div 800$ мкм, расположенной между торцом заряда и водяным окном. Экспериментальные данные представляют собой скорость движения поверхности фольги, граничащей с водой, и передают все детали структуры зоны реакции в стационарной детонационной волне. При использовании электромагнитных датчиков водяное окно заменялось парафиновым экраном и массовая скорость на границе ВВ —

парафин измерялась П-образными датчиками из алюминиевой фольги толщиной 100 мкм с поперечным размером 10×10 мм. Данная методика не позволяет разрешить структуру ударного фронта, но дает возможность проводить регистрацию процесса в течение длительного времени. Кроме того, при этом измеряются абсолютные значения массовой скорости, что существенно дополняет интерферометрическую методику, которая является дифференциальной.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты экспериментов приведены на рис. 2, 3. Цифры у кривых соответствуют номерам опытов. В таблице для каждого опыта указаны начальная плотность заряда ρ_0 , его диаметр d и длина l , толщина алюминиевой фольги h_{Al} , а также измеренные (W_p) и экстраполированные ($W_{p,0}$) значения скорости, использовавшиеся для определения параметров пика Неймана (W_N). Во всех экспериментах после выхода ударного скачка на границу фольга — вода регистрируется скачок скорости до величины W_p , а затем ее спад, обусловленный наличием химпика в ВВ. Последующее увеличение скорости связано с циркуляцией волны в алюминиевой фольге между водяным окном и продуктами детонации. С увеличением толщины фольги возрастает время циркуляции, что позволяет уточнить длитель-

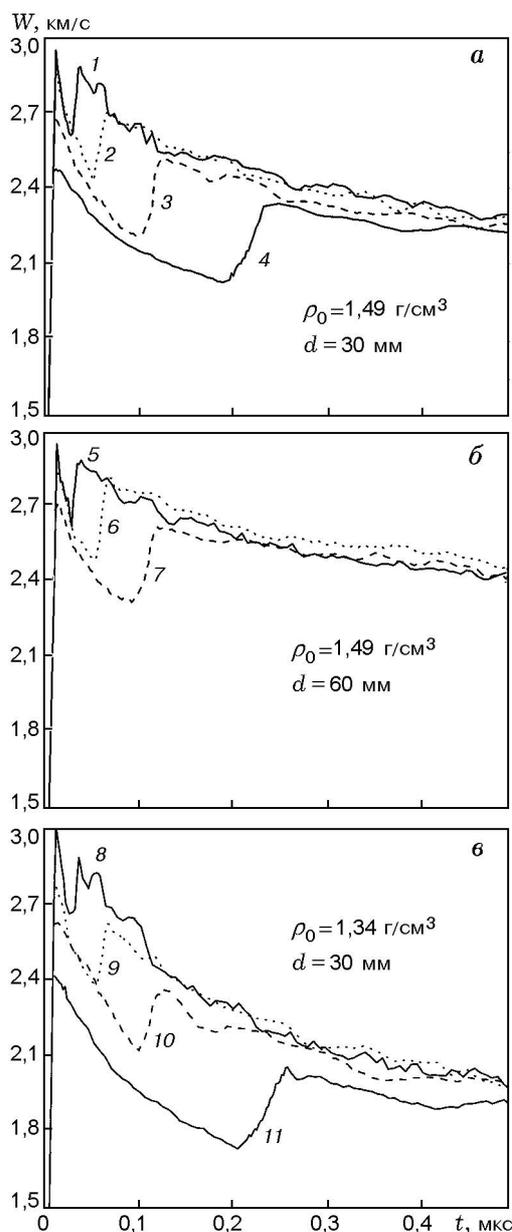


Рис. 2. Профили скорости границы «алюминиевая фольга — вода»:

номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице

ность химпика и дает возможность оценить характер его затухания по мере распространения по фольге. Для того чтобы найти максимум пика скорости на границе «алюминиевая фольга — вода» с учетом затухания, строилась зависимость $W_p(h_{Al})$, которая затем экстраполировалась к нулевой толщине фольги с использованием аппроксимирующих кривых второго либо третьего порядка. Найденные таким образом значения $W_{p,0}$ приведены в таблице.

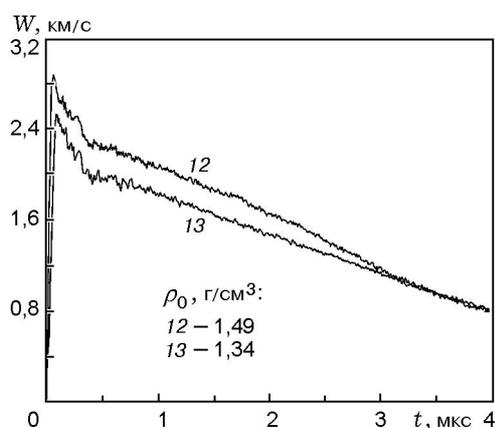


Рис. 3. Профили скорости границы «ВВ — парафин»:

номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице

Расчет параметров пика Неймана в плоскости «давление p — массовая скорость u » иллюстрирует рис. 4: по скорости $W_{p,0}$, лежащей на пересечении ударной адиабаты воды с изэнтропой разгрузки алюминия, восстанавливаются параметры на границе ВВ–Al (точка А). Ударные адиабаты воды и алюминия взяты из [15]. Оценку сверху для скорости в пике Неймана W_N можно получить, проведя через точку А прямую, являющуюся зеркальным отражением прямой Михельсона относительно точки В. Скорость детонации при построении прямой Михельсона брали равной 6,95 и 7,45 км/с при $\rho_0 = 1,34$ и $1,49$ г/см³ соответственно [13]. Поскольку ударная адиабата ВВ в точке пересечения с прямой Михельсона круче последней, то значение W_N будет меньше. Оценки с использованием ударных адиабат различных полимеров (ПММА, тефлон и др.), моделирующих ударные адиабаты ВВ, показывают, что пик Неймана лежит ближе к середине отрезка ВС, чем к точке В. Поэтому приведенные в таблице значения W_N соответствуют примерно среднему значению скорости на отрезке ВС.

Интерес представляет не только абсолютное значение скорости в пике Неймана, но и ее отношение к скорости в точке Чепмена — Жуге (u_{CJ}), которую также можно определить из проведенных экспериментов. Возникающая при этом сложность связана с тем, что переход от стационарной зоны реакции к волне разгрузки происходит монотонно, без каких-либо особенностей на профилях скорости. Поэтому невозможно точно определить время реакции в

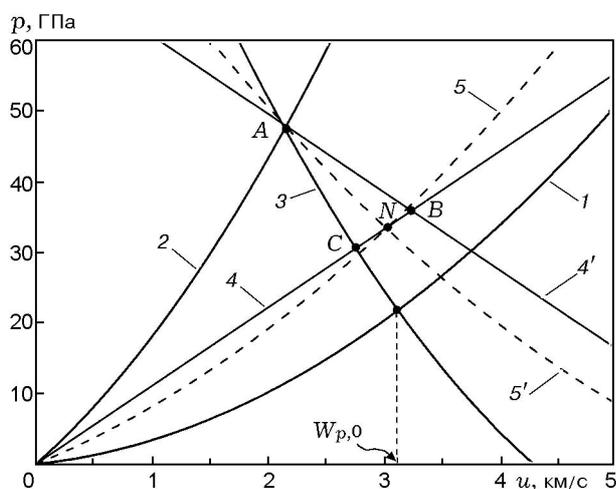


Рис. 4. Схема расчета параметров химика детонационной волны:

1 — ударная адиабата воды, $D = 1,7 + 1,7u$ [км/с] [15];
 2 — ударная адиабата Al, $D = 5,33 + 1,35u$ [км/с] [15];
 3 — изоэнтропа разгрузки Al, 4 — прямая Михельсона, 5 — ударная адиабата ВВ, 4', 5' — зеркальное отражение прямой Михельсона и ударной адиабаты ВВ

химике t , т. е. положение точки Чепмена — Жуге. Очевидно лишь, что $t > 200$ нс, в течение этого времени осуществляется циркуляция волны в алюминиевой пластине толщиной 800 мкм (зависимости 4 и 11 на рис. 2, а, в). Уточнить результат можно, используя полученные электромагнитной методикой данные, которые приведены на рис. 3. Благодаря большому времени регистрации переход от химика к волне разгрузки выражен в данном случае более отчетливо. При $\rho_0 = 1,34$ г/см³ диапазон времени $t = 300 \div 350$ нс, а при $\rho_0 = 1,49$ г/см³ $t = 250 \div 300$ нс. Из сопоставления профилей скорости на рис. 2, а, б следует, что время реакции практически не зависит от диаметра заряда, чего, однако, нельзя сказать о скорости Чепмена — Жуге. При $\rho_0 = 1,49$ г/см³ $u_{CJ} = (1,80 \pm 0,05)$ км/с и $(1,90 \pm 0,05)$ км/с для зарядов диаметром 30 и 60 мм соответственно. При $\rho_0 = 1,34$ г/см³ $u_{CJ} = (1,60 \pm 0,05)$ км/с для заряда диаметром 30 мм. Значение u_{CJ} определялось так же, как при нахождении параметров в пике Неймана (см. рис. 4), с использованием ударной адиабаты парафина: $D = 1,81 + 2,31u$ [км/с], $\rho_0 = 0,91$ г/см³ [15]. Детонационная адиабата при этом заменялась прямой Михельсона, что в данном случае является достаточно хорошим приближением благодаря условию их касания в

точке Чепмена — Жуге. Действительно, оценки с использованием для продуктов взрыва политропы с показателем 3 приводят к уменьшению u_{CJ} примерно на 20 м/с, что меньше погрешности экспериментов с электромагнитными датчиками, которая составляет примерно ± 50 м/с. Отношение $N = W_N/u_{CJ}$ приведено в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одной из наиболее интересных особенностей полученных результатов являются неожиданно большие значения отношения параметров в пике Неймана к параметрам в точке Чепмена — Жуге. Вероятно, это обусловлено двумя обстоятельствами. Во-первых, термодинамикой процесса, благодаря чему детонационная и ударная адиабаты оказываются достаточно сильно разнесенными в плоскости «давление — объем». Во-вторых, медленной кинетикой и особенно медленной начальной скоростью разложения ВВ. Последнее обстоятельство приводит к тому, что структура стационарной зоны реакции хорошо описывается классической моделью детонации: в ударном скачке ВВ переходит на ударную адиабату, близкую к адиабате непрореагировавшего вещества. В общем случае, если учесть возможность частичного разложения непосредственно при сжатии в ударной волне, фазовая траектория вещества в плоскости «давление p — удельный объем v » не доходит до ударной адиабаты ВВ и амплитуда химика оказывается ниже величины, предсказываемой теорией [16]. Степень отклонения от ударной адиабаты возрастает с увеличением доли ВВ, реагирующего во фронте, т. е. с увеличением начальной скорости реакции. Поэтому предположение о росте начальной скорости разложения с ростом ρ_0 согласуется с характером изменения амплитуды химика в ДНП различной начальной плотности, и возможность этого не следует исключать при анализе структуры зоны реакции. В пользу этого предположения свидетельствует и тот факт, что с уменьшением плотности ВВ в точке Чепмена — Жуге уменьшается как массовая скорость, так и давление, тогда как в пике Неймана падает только давление (примерно на 15 %), а массовая скорость при $\rho_0 = 1,34$ г/см³ оказывается не ниже, чем при $\rho_0 = 1,49$ г/см³. Это приводит к тому, что удельный объем в пике Неймана (при

$\rho_0 = 1,34 \text{ г/см}^3$) всего лишь на $\approx 2 \%$ больше, чем при $\rho_0 = 1,49 \text{ г/см}^3$. То есть в плоскости (p, v) эти точки лежат близко к вертикальной прямой, что можно, в принципе, объяснить незначительным отклонением ударной адиабаты пористого вещества (при $\rho_0 = 1,34 \text{ г/см}^3$ пористость составляет $\approx 10 \%$) от ударной адиабаты сплошного вещества и большой крутизной последней в окрестности давления 30 ГПа. Более естественно, однако, по нашему мнению, предположить, что при $\rho_0 = 1,49 \text{ г/см}^3$ заметно (по сравнению с $\rho_0 = 1,34 \text{ г/см}^3$) возрастает доля ВВ, разложившегося непосредственно в ударном скачке, что и приводит к отклонению точки, соответствующей пику Неймана, в сторону большего объема [16].

Второй особенностью полученных результатов являются большое время реакции в химпике и его относительно слабая зависимость от начальной плотности. ДНП хорошо прессуется без добавок каких-либо растворителей до практически монокристаллической плотности $1,49 \text{ г/см}^3$. В то же время, как уже отмечалось, при $\rho_0 = 1,34 \text{ г/см}^3$ пористость заряда составляет $\approx 10 \%$. Столь большое различие исходной структуры заряда приводит обычно к значительному, в два-три раза, изменению времени реакции [7] в прессованных ВВ, механизм разложения которых при ударно-волновом воздействии хорошо описывается моделью «горячих точек» [17]. В данном случае этого не наблюдается, что, возможно, связано с низкой температурой плавления ДНП. Можно ожидать очагового плавления на начальной стадии схлопывания пор, что вызовет снижение эффективности «горячих точек». Следует учитывать, кроме того, возможность пересечения кривой плавления ударной адиабатой при давлении, заметно меньшем давления Чепмена — Жуге. Низкая температура плавления, таким образом, приводит к снижению влияния исходной неоднородности заряда на кинетику разложения ВВ, и в результате время реакции в значительной степени будет определяться объемным разложением, зависимость скорости которого от начальной плотности выражена не столь сильно, как при очаговом механизме. Большое время реакции в данном случае обусловлено, вероятно, образованием конденсированной фазы углерода. Эта стадия в отличие от процесса образования газообразных продуктов детонации лимитируется диффузией и поэтому является наиболее длительной,

что приводит к расширению зоны реакции в ВВ со значительным отрицательным кислородным балансом. Наличие двух стадий процесса разложения тротила в детонационной волне ранее отмечалось авторами работы [18]. Причем длительность медленной реакции, связанной с образованием углерода, составляет $\approx 200 \text{ нс}$.

Как отмечалось выше, образование детонационного алмаза в ДНП происходит при $\rho_0 > 1,39 \text{ г/см}^3$. Однако каких-либо особенностей на зарегистрированных профилях химпика при $\rho_0 = 1,49 \text{ г/см}^3$ по сравнению с плотностью $1,34 \text{ г/см}^3$, при которой образование алмаза не происходит, не наблюдается. Известно, что одним из основных факторов, влияющих на кинетику образования алмаза, является давление, и в этом отношении обнаруживается заметное отличие результатов экспериментов при $\rho_0 = 1,34$ и $1,49 \text{ г/см}^3$, если принять во внимание время существования давления, превышающего некоторый заданный уровень. Например, при $\rho_0 = 1,49 \text{ г/см}^3$ давление в зоне реакции падает от ≈ 35 до 20 ГПа за время больше 200 нс, тогда как при $\rho_0 = 1,34 \text{ г/см}^3$ максимум давления в химпике составляет ≈ 30 ГПа и уменьшается до 20 ГПа ($p_{\text{СJ}} \approx 15$ ГПа) менее чем за 100 нс. Малое время существования уровня высоких давлений и является, вероятно, в данном случае основной причиной отсутствия детонационных алмазов в продуктах детонации ДНП при малой плотности. Вторым важным термодинамическим параметром, влияющим на синтез УДА, является температура, увеличение которой приводит к росту выхода и конечного размера частиц [19]. В работах [12, 13] показано, что выход УДА в продуктах взрыва ДНП на порядок ниже, чем в тротиле. Меньше и размер алмазных частиц. Это не может быть связано с различием в кислородном балансе (равном для тротила $-74,0 \%$) или с давлением Чепмена — Жуге, которое для этих ВВ практически одинаково и, скорее всего, обусловлено более низкой температурой в детонационной волне ДНП и его молекулярным строением. В этом отношении интересно сравнение ДНП и гексогена, поскольку эти два вещества, относящиеся одно к ациклическим (ДНП), другое — к циклическим (гексоген), обладают одним и тем же характерным для азасоединений строением молекул: атомы углерода, связанные с атомами водорода, в обоих случаях разобщены атомами азота, связанными с нитрогруппами. При

детонации зарядов гексогена высокой плотности конденсированный углерод и, в частности, алмаз в сохранных твердых продуктах детонации присутствуют примерно в том же количестве (2,5 и менее 1 % от общей массы ВВ соответственно) [2], что и при детонации ДНП (2,3 и 0,2 % от массы ВВ) [13], хотя в экспериментах с ДНП можно было ожидать более высокие значения выхода УДА, поскольку кислородный баланс этих ВВ различается более чем в два раза (для гексогена он равен $-21,6\%$). Вероятно, это следствие того, что температура детонации ДНП меньше, чем у гексогена [20], соответственно, в первом случае скорость диффузии атомов углерода ниже.

Таким образом, проведенные исследования структуры зоны реакции в ДНП различной начальной плотности показывают, что время реакции составляет ≈ 300 нс и слабо зависит от плотности, а давление в химике может в два раза превышать давление в точке Чепмена — Жуге. Каких-либо различий в зоне химической реакции при $\rho_0 = 1,49$ и $1,34$ г/см³ не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

- Першин С. В. Об образовании алмаза при детонации тринитротолуола // IV Всесоюз. совещ. по детонации. Черноголовка, 1988. Т. 1. С. 1–5.
- Титов В. М., Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 3. С. 117–126.
- Алешаев А. Н., Зубков П. И., Кулипанов Г. Н. и др. Применение синхротронного излучения для исследования детонационных и ударно-волновых процессов // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 5. С. 104–113.
- Зельдович Я. Б. Теория горения и детонации газов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944.
- Федоров А. В., Меньших А. В., Ягодин Н. Б. Структура детонационного фронта в гетерогенных ВВ // Хим. физика. 1999. Т. 18, № 11. С. 64–68.
- Уткин А. В., Першин С. В., Фортвов В. Е. Изменение структуры детонационной волны в 2',2',2'-тринитроэтил-4,4,4-тринитробутирате с ростом начальной плотности // Докл. АН. 2000. Т. 374, № 4. С. 486–488.
- Уткин А. В., Колесников С. А., Фортвов В. Е. Структура стационарной детонационной волны в прессованном гексогене // Докл. АН. 2001. Т. 381, № 6. С. 760–762.
- Ашаев В. К., Доронин Г. С., Левин А. Д. О структуре детонационного фронта в конденсированных ВВ // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 1. С. 95–99.
- Гоголя М. Ф., Бражников М. А., Долгобородов А. Ю. Особенности детонации прессованных зарядов октогена // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 4. С. 83–86.
- Lubyatinsky S. N., Loboiko V. G. Density effect on detonation reaction zone length in solid explosives // Shock Compression of Condensed Matter-1997 / S. C. Schmidt, D. P. Dandekar, J. W. Forbes (Eds). New York, 1998. P. 743–747. (Amer. Inst. of Phys. AIP Conference Proc.; V. 429).
- Process for preparation of 2,4-dinitro-2,4-diazapentane: US Pat. 4469888, 1984 / Gill R. G. // РЖ Химия. 1985. 10Н96П.
- Першин С. В., Петров Е. А., Цапкин Д. Н. Образование алмаза при детонации динитродиазапентана // Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация. X Симпоз. по горению и взрыву. Черноголовка, 1992. С. 117–119.
- Першин С. В., Петров Е. А., Цапкин Д. Н. Влияние структуры молекулы ВВ на скорость образования, выход и свойства ультрадисперсных алмазов // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 2. С. 102–106.
- Беловолов М. И., Вовченко В. И., Канель Г. И. и др. Применение лазерных интерферометрических измерителей скорости во взрывных экспериментах // Журн. техн. физики. 1987. Т. 57, № 5. С. 918–924.
- Физика взрыва / Под ред. Л. П. Орленко. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Физматлит, 2002. Т. 2.
- Вильямс Ф. М. Теория горения. М.: Наука, 1971.
- Ударно-волновые явления в конденсированных средах / Г. И. Канель, С. В. Разоренов, А. В. Уткин, В. Е. Фортвов. М.: Янус-К, 1996.
- Kury J. W., Don Breithaupt R., Targer C. M. Detonation waves in trinitrotoluene // Shock Waves. 1999. N 9. P. 228–237.
- Анисичкин В. Ф., Долгушин Д. С., Петров Е. А. Влияние температуры на процесс роста ультрадисперсных алмазов во фронте ДВ // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 1. С. 109–112.
- Мальков И. Ю. Анализ факторов, определяющих эффективность образования алмаза в условиях детонации // Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры: Материалы межрегион. конф. с междунар. участием. Красноярск: КГТУ, 1996. С. 47–48.

Поступила в редакцию 5/XI 2003 г.