

УДК 534.222.2

СТРУКТУРА ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛН В СМЕСЯХ ТЕТРАНИТРОМЕТАНА С НИТРОБЕНЗОЛОМ И МЕТАНОЛОМ

А. В. Уткин¹, В. М. Мочалова¹, А. М. Астахов², В. Е. Рыкова¹,
С. А. Колдунов¹

¹Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, utkin@icp.ac.ru

²Сибирский государственный университет им. акад. М. Ф. Решетнева, 660037 Красноярск

Проведены экспериментальные исследования структуры детонационных волн в смесях тетранитрометана с метанолом и нитробензолом. Профили массовой скорости при выходе детонационных волн на границу с водяным окном регистрировались лазерным интерферометром. Показано резкое изменение характера течения в зоне реакции при концентрации разбавителей в окрестности стехиометрии, проявляющееся в уменьшении амплитуды химпика вплоть до его полного исчезновения. Практически во всем интервале концентраций, за исключением диапазона вблизи предельных значений, детонационные волны устойчивы по отношению к формированию ячеистой структуры фронта. В то же время отмечается плохая воспроизводимость амплитудных значений массовой скорости от опыта к опыту, выполненных в одних и тех же условиях. Полученные экспериментальные зависимости скорости детонации от концентрации метанола и нитробензола хорошо согласуются с проведенными термодинамическими расчетами.

Ключевые слова: тетранитрометан, метанол, нитробензол, детонация, химпик, неустойчивость, скорость детонации, параметры Чепмена — Жуге.

DOI 10.15372/FGV20200507

ВВЕДЕНИЕ

В жидких взрывчатых веществах (ВВ) химическая реакция протекает в объеме, что, на первый взгляд, существенно упрощает анализ и описание процессов инициирования и распространения детонации по сравнению с прессованными ВВ, кинетика которых определяется гетерогенной структурой вещества. В действительности, характер течения, возникающего при детонации жидких ВВ, часто бывает настолько сложным и разнообразным, что не представляется возможным даже приближенно описать его в рамках классической модели Зельдовича — Неймана — Дёринга (ЗНД) [1]. Одной из отличительных особенностей жидких ВВ является возможность распространения в них как устойчивых, так и неустойчивых детонационных волн [2]. Неустойчивость приводит к формированию ячеистой структуры детонационного фронта, а также к возник-

новению волн срыва реакции на краю заряда. Последнее явление изменяет природу критического диаметра жидких ВВ, который в данном случае не описывается критерием Харитона [3]. Однако даже в устойчивых детонационных волнах течение в зоне реакции не всегда соответствует теории ЗНД. В работах [4, 5] показано, например, что в смесях нитрометана с диэтилентриамином и тетранитрометана с метанолом или нитробензолом химпик отсутствует, т. е. реакция начинается не за ударным скачком, а непосредственно в стадии сжатия.

Особенности детонации жидких ВВ определяются прежде всего энергией активации и тепловым эффектом реакции, которые можно варьировать в широком диапазоне посредством добавления инертных и химически активных жидкостей. Это позволяет получить информацию о влиянии кинетики химических реакций на структуру детонационных волн и предельные режимы детонации.

Объектом исследования в данной работе являются смеси тетранитрометана (ТНМ) с нитробензолом (НБ) и с метанолом (М), интерес к которым обусловлен несколькими причинами. ТНМ является сильным окислителем с положительным кислородным балансом, рав-

Экспериментальная часть работы выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-01002), расчеты проведены и в рамках государственного задания № 0089-2019-0001.

© Уткин А. В., Мочалова В. М., Астахов А. М., Рыкова В. Е., Колдунов С. А., 2020.

ным 49 %. Поэтому добавки горючего, которым являются нитробензол и метанол, позволяют изменять теплоту взрыва, а следовательно, и параметры детонации смеси [6]. Можно ожидать, что это приведет к существенному изменению структуры зоны реакции. Кроме того, авторы [6–8] отмечают плохую воспроизводимость экспериментальных данных в смесях ТНМ с нитробензолом и метанолом в окрестности стехиометрической концентрации разбавителей. Причины этого явления неясны, и в такой ситуации актуальным представляется экспериментальное исследование влияния различных факторов (диаметр заряда, материал оболочки, условия приготовления смеси) на характер воспроизводимости волновых профилей. Можно ожидать также, что добавки разбавителей, оказывая влияние на кинетику, приведут к потере устойчивости детонационных волн в смесях ТНМ/НБ и ТНМ/М при определенной концентрации разбавителя. Исследованию этих закономерностей посвящена данная работа.

СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Схема экспериментов показана на рис. 1. Детонация в исследуемом ВВ инициировалась плосковолновым генератором 1 из прессованного заряда тротил/гексоген 50/50. Регистрация волновых профилей осуществлялась лазерным интерферометром VISAR. Учитывалась также поправка на зависимость коэффициента преломления материала окна от плотности, значение которой для воды зависит от давления ударного сжатия и приведено в работе [9]. Для определения абсолютной величины скорости одновременно применялись два интерферометра с различными постоянными: 280 и 1280 м/с. Зондирующее излучение отражалось от 7-микронной алюминиевой фольги 3, расположенной между торцом заряда и водяным

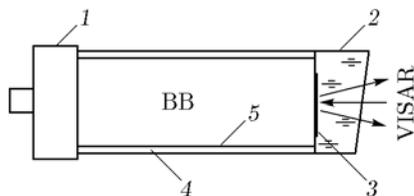


Рис. 1. Схема эксперимента:

1 — инициирующее ВВ, 2 — водяное окно, 3 — алюминиевая фольга, 4 — оболочка, 5 — ионизационный датчик

окном 2. В отдельных опытах при регистрации неустойчивого детонационного фронта использовалась 400-микронная фольга. Исследуемое жидкое ВВ помещалось в оболочки 4, выполненные из полипропилена, полиметилметакрилата (ПММА) и стали, с внутренним диаметром $28 \div 56$ мм. Материал оболочки не оказывал влияния на регистрируемые параметры смесей, за исключением области критической концентрации, при приближении к которой резко возрастает критический диаметр детонации [10], что приводит к необходимости применения стальных труб с толщиной стенки 3 мм. Длина заряда составляла 150 мм.

Одновременно с массовой скоростью в каждом эксперименте измерялась скорость детонации, для чего использовался датчик 5 как точка отсчета времени. Вторая метка времени соответствовала началу регистрации массовой скорости интерферометром. Погрешность определения скорости детонации составляла ± 0.4 %.

ТНМ/НБ

Результаты экспериментов для смеси ТНМ/НБ представлены в табл. 1: состав смеси, плотность ρ_0 , рассчитанная аддитивным методом, скорость детонации D , массовая скорость u_{CJ} и давление p_{CJ} в точке Чепмена — Жу́ге (CJ). Применимость метода аддитивности для расчета плотности смесей была проверена сопоставлением с измерениями плотности пикнометрическим методом при разных концентрациях НБ (15 и 30 %). Согласие расчетных и экспериментальных данных находится в пределах погрешности методики, равной ± 0.001 г/см³. В экспериментах использовался ТНМ ($C(NO_2)_4$) с начальной плотностью 1.64 г/см³ и скоростью детонации 6.48 км/с и нитробензол ($C_6H_5NO_2$) с начальной плотностью 1.20 г/см³. Для каждой концентрации НБ выполнено от 3 до 20 опытов, и в табл. 1 приведены осредненные значения D , u_{CJ} и p_{CJ} .

Характерные профили скорости на границе с водой при различной концентрации НБ показаны на рис. 2, 3. В чистом ТНМ профиль скорости соответствует представлениям классической теории детонации: за ударным скачком скорость уменьшается и в зоне реакции формируется химпик. Параметры химпика определяются в результате анализа ударно-волновых взаимодействий в плоскости давление — массовая скорость [11] и равны $p_N =$

Таблица 1
Детонационные параметры смеси ТНМ/НБ

Состав ТНМ/НБ, % (мас.)	ρ_0 , г/см ³	D , км/с	$u_{СЛ}$, км/с	$p_{СЛ}$, ГПа
100/0	1.64	6.48	1.55 ± 0.02	16.5 ± 0.2
95/5	1.61	6.88	1.57 ± 0.03	17.4 ± 0.3
90/10	1.58	7.09	1.63 ± 0.05	18.3 ± 0.5
85/15	1.55	7.27	1.85 ± 0.08	20.9 ± 0.9
82/18	1.54	7.32	1.92 ± 0.05	21.6 ± 0.6
80/20	1.53	7.53	1.84 ± 0.05	21.1 ± 0.6
78/22	1.52	7.47	1.91 ± 0.05	21.7 ± 0.6
76/24	1.51	7.50	1.97 ± 0.07	22.3 ± 0.8
74/26	1.50	7.52	2.09 ± 0.05	23.6 ± 0.6
72/28	1.49	7.48	2.29 ± 0.04	25.5 ± 0.5
70/30	1.48	7.48	2.38 ± 0.04	26.3 ± 0.5
65/35	1.45	7.30	2.34 ± 0.04	24.8 ± 0.5
60/40	1.43	7.05	2.23 ± 0.04	22.5 ± 0.4
55/45	1.41	6.86	2.07 ± 0.03	20.0 ± 0.3
50/50	1.39	6.70	1.90 ± 0.03	17.7 ± 0.3
40/60	1.34	6.30	1.67 ± 0.03	14.1 ± 0.3
35/65	1.32	6.08	1.50 ± 0.03	12.0 ± 0.3
30/70	1.31	5.85	1.37 ± 0.03	10.5 ± 0.3
25/75	1.29	5.62	1.26 ± 0.02	9.1 ± 0.2

26.5 ± 0.6 ГПа и $u_N = 2.52 \pm 0.06$ км/с. Переход от зоны реакции к волне разгрузки не приводит к каким-либо особенностям на профиле скорости, что делает неопределенным положение точки Чепмена — Жуге. В работе [12] показано, что время реакции в экспериментах с ТНМ равно 175 ± 25 нс. Это позволяет определить массовую скорость и давление в точке Чепмена — Жуге: 1.55 ± 0.02 км/с и 16.5 ± 0.2 ГПа соответственно. Полученные значения хорошо согласуются с данными авторов [2, 7, 13].

При добавлении НБ к ТНМ существенно изменяются как параметры, так и структура детонационных волн. Во-первых, с увеличением концентрации НБ возрастают давление и массовая скорость, что является ожидаемым результатом и связано с увеличением теплоты взрыва смеси [6]. Причем максимальные значения достигаются не при стехиометрической

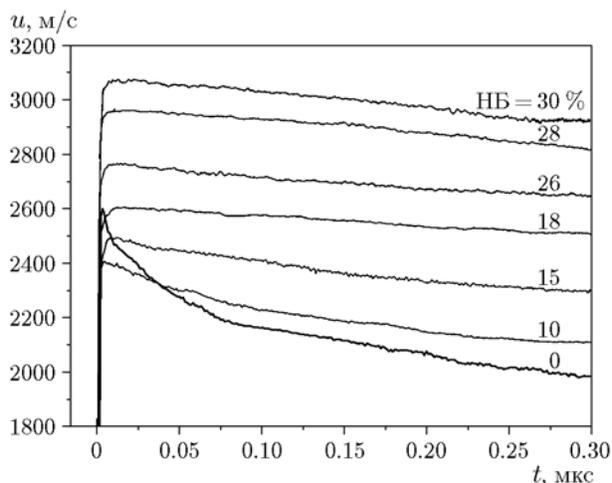


Рис. 2. Профили скорости на границе смеси ТНМ/НБ с водой для интервала концентраций НБ, в котором параметры детонации возрастают

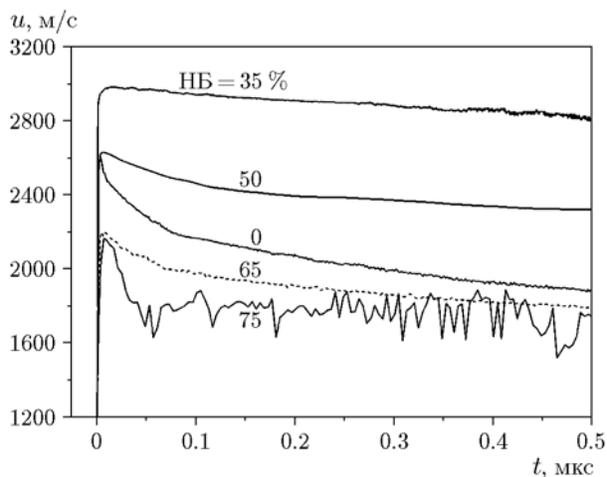


Рис. 3. Профили скорости на границе смеси ТНМ/НБ с водой для интервала концентраций НБ, в котором параметры детонации уменьшаются

концентрации 76.85/23.15 %, а при 30 % НБ, когда кислородный баланс смеси становится отрицательным (см. рис. 2). При концентрации НБ, превышающей 30 %, детонационные параметры уменьшаются, оставаясь тем не менее выше, чем в чистом ТНМ, вплоть до 50 % НБ. Критическая концентрация нитробензола, выше которой детонация в смеси ТНМ/НБ не распространяется, равна $[НБ]_{cr} = 76$ %.

Во-вторых, при концентрации НБ, не превышающей 65 %, регистрируемые профили

скорости являются достаточно гладкими, без каких-либо осцилляций (см. рис. 2, 3). Это означает, что детонационные волны в чистом ТНМ и его смесях с НБ устойчивы по отношению к возмущениям, приводящим к формированию ячеистой структуры. Дальнейшее увеличение концентрации НБ приводит к появлению осцилляций на профилях скорости (см. рис. 3), что свидетельствует о неустойчивости детонационного фронта. Зависимость скорости от времени, приведенная на рис. 3 для смеси ТНМ/НБ 25/75, получена в опытах с использованием 7-микронной алюминиевой фольги для отражения лазерного излучения. Надежная регистрация скорости в течение достаточно длительного времени означает, что амплитуда возмущений детонационного фронта значительно меньше 7 мкм. В противном случае была бы заметна деформация фольги, что привело бы к резкому изменению интенсивности отраженного лазерного излучения и невозможности регистрации скорости движения границы ВВ — водяное окно. Следует отметить, что потеря устойчивости наблюдается лишь вблизи критической концентрации нитробензола.

Наиболее яркой особенностью волновых профилей в смеси ТНМ/НБ является резкое снижение амплитуды химпика в зоне реакции вплоть до его полного исчезновения. При 10 % НБ химпик еще заметен, абсолютное значение градиента скорости за ударным скачком выше, чем в волне разрежения (см. рис. 2). Однако начиная с 15 % говорить о химпике в зоне реакции вообще не приходится, поскольку за ударным фронтом массовая скорость продолжает возрастать, примерно при 10 нс она достигает максимума и только затем начинает уменьшаться. Причем градиент скорости остается практически постоянным, из-за чего невозможно даже приблизительно определить положение точки Чепмена — Жуге. Очевидно лишь, что время реакции уменьшается по сравнению с чистым ТНМ, поэтому при расчетах детонационных параметров предполагалось, что оно составляет $50 \div 100$ нс. Поскольку в указанном временном интервале массовая скорость изменяется мало, это не вносит заметной погрешности в определение детонационных параметров. Только начиная с 50 % НБ (см. рис. 3) вновь наблюдается формирование химпика в зоне реакции, существование которого при 65 % НБ очевидно, хотя его амплитуда значительно меньше, чем в чистом ТНМ.

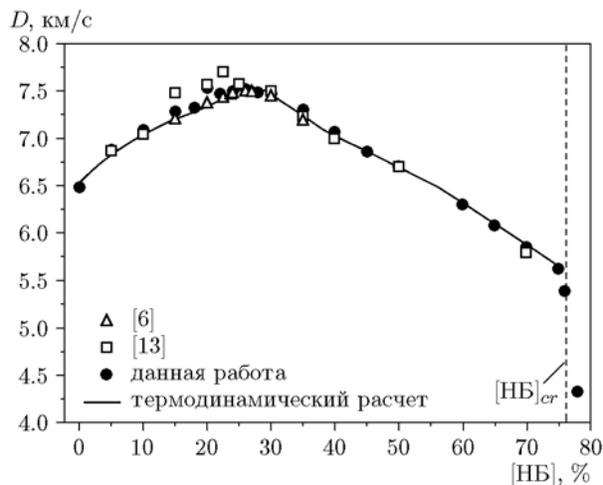


Рис. 4. Зависимость скорости детонации смеси ТНМ/НБ от концентрации НБ

Одновременно с массовой скоростью в опытах регистрировалась скорость детонации D , зависимость которой от концентрации НБ приведена на рис. 4. В чистом ТНМ $D = 6.48 \pm 0.02$ км/с. При добавлении НБ она увеличивается примерно до 7.5 км/с в окрестности стехиометрического состава смеси ТНМ/НБ и спадает при дальнейшем разбавлении. Минимальная скорость детонации 5.62 км/с зарегистрирована при концентрации НБ 75 %. При 76 % НБ детонация затухает, а приведенная на рис. 4 точка при 78 % соответствует скорости распространения ударной волны. Полученная зависимость скорости детонации смеси от концентрации в ней НБ хорошо согласуется с известными литературными данными [6, 14, 15].

Наблюдается также хорошее соответствие экспериментальной зависимости скорости детонации от концентрации НБ с результатами термодинамического расчета (сплошная линия на рис. 4). Расчет выполнялся по оригинальной программе авторов, с применением алгоритма, предложенного в работе [16]. Тестовые расчеты при соответствующих параметрах уравнений состояния газов и конденсированного углерода совпадают с данными [16]. Для продуктов взрыва использовалось уравнение состояния Беккера — Кистяковско-го — Вильсона (ВКВ) [16] с различным набором констант: ВКВ-RDX [16], ВКВ-RR [17], ВКВ-С [18] и ВКВ-NV [19]. Наилучшее согласие с экспериментальными данными достигается при использовании параметров ВКВ-RR. В случае положительного кислородного балан-

са продукты взрыва газообразные, но начиная с 26.4 % НБ необходимо учитывать наличие конденсированной ультрадисперсной фазы углерода [20]. Считалось, что при высоком давлении образуется ультрадисперсный несжимаемый алмаз, а при низком — ультрадисперсный сжимаемый графит с уравнением состояния Коуэна [16]. Согласно обобщенной расчетной зависимости, в области НБ 40 ÷ 55 % одновременно идет образование двух фаз углерода с постепенным переходом от одной фазы к другой. Расчет хорошо воспроизводит характер зависимости скорости детонации от концентрации НБ, в частности, небольшой сдвиг максимума скорости в область отрицательного кислородного баланса — факт хорошо известный для многих смесевых ВВ [21]. Полученные расчетные значения детонационных параметров приведены в табл. 2 (через γ обозначен показатель политропы).

Как было сказано выше, ряд авторов отмечают плохую воспроизводимость экспериментальных данных в смесях ТНМ с нитробензолом и метанолом в окрестности стехиометрической концентрации разбавителей. Аналогичное явление наблюдалось и в данной работе, но к скорости детонации это не имеет отношения. Во всей области существования детонации в смеси ТНМ/НБ ее скорость D воспроизводилась в пределах экспериментальной погрешности. В то же время регистрируется заметное расхождение между профилями массовой скорости, полученными в различных экспериментах при фиксированном составе смеси и неизменных условиях проведения опытов. В качестве примера на рис. 5 приведены результаты измерения скорости смеси ТНМ/НБ 76/24. Во всех экспериментах использовалась оболочка из ПММА с внутренним диаметром 36 мм, толщиной стенки 2 мм и длиной 150 мм. Условия инициирования, начальная температура, время от момента приготовления смеси до проведения опыта были одинаковыми. Тем не менее расхождение профилей скорости по амплитуде составляет примерно 200 м/с. При этом скорость детонации, в пределах экспериментальной погрешности, оставалась неизменной и равной $D = 7.50 \pm 0.03$ км/с.

Разброс экспериментальных данных в смесях ТНМ с добавками отмечается также в работах [6–8]. По мнению авторов работы [8], это обусловлено многостадийностью химических реакций в условиях детонации подобных

Таблица 2
Расчетные параметры детонации смеси ТНМ/НБ

Состав ТНМ/НБ, % (мас.)	ρ_0 , г/см ³	D , км/с	$p_{СД}$, ГПа	γ
100/0	1.64	6.53	16.2	3.31
97/3	1.62	6.72	17.6	3.16
94.1/5.9	1.61	6.87	18.7	3.05
92.7/7.3	1.60	6.93	19.1	3.01
90.5/9.5	1.59	7.02	19.8	2.95
86.4/13.6	1.56	7.16	20.7	2.87
82.7/17.3	1.54	7.26	21.4	2.80
79.9/20.1	1.53	7.34	21.8	2.77
76.8/23.2	1.51	7.44	22.2	2.76
76.1/23.9	1.51	7.47	22.4	2.76
73.6/26.4	1.50	7.55	22.6	2.77
70.5/29.5	1.48	7.49	23.1	2.60
66.6/33.4	1.46	7.31	21.6	2.63
61.2/38.6	1.44	7.07	19.6	2.67
54.4/45.6	1.41	6.84	17.6	2.72
44.3/55.7	1.36	6.50	15.2	2.79
38.9/61.1	1.34	6.27	13.8	2.84
32.3/67.7	1.32	5.98	12.1	2.90
28.5/71.5	1.30	5.81	11.2	2.93
24.2/75.8	1.29	5.61	10.2	2.87

смесей, в результате чего энерговыделение зависит от многих факторов, влияние каждого из которых трудно определить.

Такой характер распространения детонационных волн, несомненно, обусловлен кинетической химической реакцией и, возможно, является проявлением одномерной продольной неустойчивости [22]. Причем эта неустойчивость начинается уже при 10 % НБ и продолжается до 40 %. В связи с этим в табл. 1 для $u_{СД}$ и $p_{СД}$ указаны не погрешности определения этих величин, а максимальный разброс, наблюдавшийся в различных экспериментах. Соответственно, на рис. 2, 3 для каждой концентрации НБ приведен только один из профилей скорости, занимающий среднее положение в массиве данных, аналогичных показанному на рис. 5.

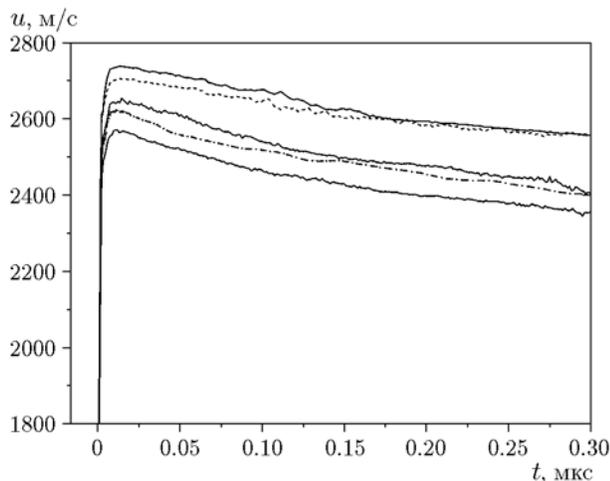


Рис. 5. Профили скорости в различных экспериментах при фиксированном составе смеси ТНМ/НБ 76/24

ТНМ/М

Аналогичные исследования были проведены для смеси тетранитрометана с метанолом. Результаты экспериментов представлены в табл. 3 и на рис. 6, 7. В опытах использовался метанол (CH_3OH) начальной плотности 0.793 г/см^3 . Характер изменения параметров и структуры детонационных волн при увеличении концентрации метанола аналогичен наблюдаемому для смеси ТНМ/НБ. Существуют лишь количественные различия. При концентрации метанола 10 % давление и массовая скорость смеси ТНМ/М заметно возрастают. Однако дальнейшее увеличение концентрации, вплоть до $[\text{M}] \approx 30 \%$, оставляет детонационные параметры практически неизменными, а затем они начинают быстро снижаться и уже в смеси ТНМ/М 65/35 давление в точке Чепмена — Жуге ниже, чем в чистом ТНМ. Критическая концентрация метанола равна $[\text{M}]_{cr} = 62 \%$.

В широком интервале концентраций метанола, как и в смеси ТНМ/НБ, регистрируемые профили скорости являются достаточно гладкими, без каких-либо осцилляций, что свидетельствует об устойчивости детонационных волн по отношению к формированию ячеистой структуры (см. рис. 6, 7). Отчетливо выраженные осцилляции скорости появляются при концентрации метанола выше 40 %. Зависимость скорости от времени, приведенная сплошной линией на рис. 7 для смеси ТНМ/М 50/50, получена в опытах с использованием

Таблица 3
Детонационные параметры смеси ТНМ/М

Состав ТНМ/М, % (мас.)	ρ_0 , г/см ³	D , км/с	$u_{СЧ}$, км/с	$p_{СЧ}$, ГПа
100/0	1.64	6.48	1.55 ± 0.01	16.5 ± 0.1
90/10	1.48	6.76	1.87 ± 0.05	18.7 ± 0.5
85/15	1.41	6.79	1.90 ± 0.10	18.2 ± 0.9
82/18	1.38	6.79	1.92 ± 0.08	18.0 ± 0.8
80/20	1.35	6.79	1.95 ± 0.08	18.0 ± 0.8
78/22	1.33	6.82	2.00 ± 0.05	18.1 ± 0.5
75/25	1.29	6.85	1.98 ± 0.05	17.5 ± 0.5
74/26	1.28	6.88	1.95 ± 0.03	17.2 ± 0.3
73/27	1.27	6.90	1.95 ± 0.03	17.1 ± 0.3
72/28	1.26	6.83	1.93 ± 0.03	16.6 ± 0.3
70/30	1.24	6.79	1.90 ± 0.03	16.0 ± 0.3
65/35	1.19	6.58	1.80 ± 0.03	14.1 ± 0.3
60/40	1.15	6.36	1.80 ± 0.02	13.2 ± 0.2
55/45	1.10	6.07	1.74 ± 0.02	11.6 ± 0.2
50/50	1.07	5.91	1.72 ± 0.02	10.9 ± 0.2
40/60	1.00	5.41	1.62 ± 0.02	8.8 ± 0.1

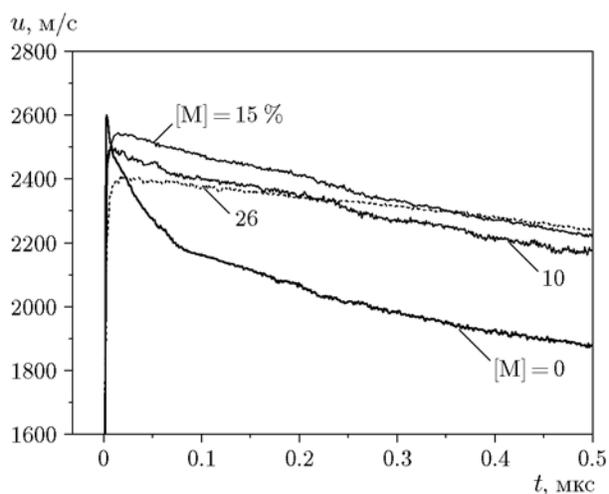


Рис. 6. Профили скорости на границе смеси ТНМ/М с водой для интервала концентраций М, в котором скорость детонации возрастает

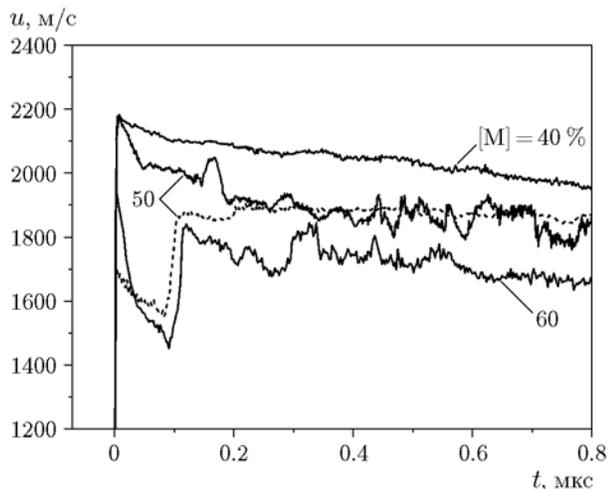


Рис. 7. Профили скорости алюминиевой фольги на границе с водой для интервала концентраций M , в котором параметры детонации смеси ТНМ/М снижаются

7-микронной алюминиевой фольги для отражения лазерного излучения. Надежная регистрация скорости в течение достаточно длительного времени означает, что амплитуда возмущений детонационного фронта значительно меньше 7 мкм. Дальнейшее увеличение концентрации метанола приводит к столь резкому росту амплитуды осцилляций, что регистрация волновых профилей с использованием 7-микронной фольги оказывается невозможной. Увеличение толщины фольги до 400 мкм сглаживает колебания, но даже в этом случае осцилляции остаются, что видно на рис. 7 для профиля скорости смеси ТНМ/М 40/60. Это свидетельствует о возрастании амплитуды осцилляций до величины порядка 100 мкм. При концентрации метанола 50 %, где амплитуда осцилляций значительно меньше, применение 400-микронной фольги полностью сглаживает профиль скорости (пунктирная зависимость на рис. 7). Применение толстой фольги позволяет регистрировать течение при наличии крупномасштабных пульсаций, но при этом заметно усложняется анализ получаемых зависимостей. Так, например, наблюдаемый на рис. 7 резкий подъем скорости через 100 нс после ударного скачка обусловлен реверберацией волн сжатия и разрежения в фольге и не связан со структурой детонационной волны.

Добавка метанола, как и нитробензола, заметно изменяет характер течения в зоне реак-

ции смеси ТНМ/М. В интервале концентраций $[M] = 10 \div 30$ % резко снижается амплитуда химпика и наблюдается формирование пологого максимума скорости в окрестности 10 нс. Поскольку градиент скорости остается практически постоянным при переходе от зоны реакции к волне разрежения, определить положение точки Чепмена — Жуге достаточно сложно. Поэтому при расчете детонационных параметров предполагалось, что время реакции такое же, как и в смеси ТНМ/НБ, т. е. $50 \div 100$ нс. Поскольку в этом временном интервале массовая скорость изменяется незначительно, это не вносит заметной погрешности в определение детонационных параметров.

На рис. 8 приведена зависимость скорости детонации смеси ТНМ/М от концентрации метанола. При добавлении 10 % метанола скорость детонации заметно возрастает, а далее практически до стехиометрического состава (75.4/24.6) остается почти постоянной. Максимальное значение $D = 6.88 \pm 0.03$ км/с достигается при небольшом отрицательном кислородном балансе. Полученная зависимость хорошо согласуется с известными экспериментальными данными [6, 10, 11].

Сплошной линией на рис. 8 приведены результаты термодинамического расчета с использованием для продуктов взрыва уравнения состояния ВКВ [16]. Как и для смеси ТНМ/НБ, наилучшее согласие с экспериментальными данными достигнуто при использовании параметров ВКВ-RR [17]. Расчеты были выполнены для смесей с концентрацией ме-

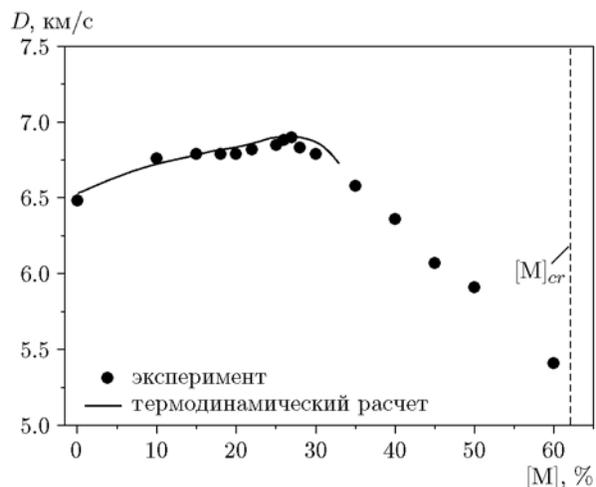


Рис. 8. Зависимость скорости детонации смеси ТНМ/М от концентрации M

Таблица 4
Расчетные параметры детонации смеси ТНМ/М

Состав ТНМ/М, % (мас.)	ρ_0 , г/см ³	D , км/с	$p_{СД}$, ГПа	γ
100/0	1.64	6.53	16.2	3.31
92.4/7.6	1.52	6.70	17.0	3.00
85.95/14.05	1.42	6.77	17.0	2.85
83/17	1.39	6.81	16.9	2.80
80.3/19.7	1.35	6.83	16.8	2.76
77.8/22.2	1.32	6.86	16.7	2.73
75.4/24.6	1.30	6.90	16.6	2.72
73.1/26.9	1.27	6.91	16.3	2.73
71/29	1.25	6.89	15.9	2.74
69/31	1.23	6.85	16.2	2.58
67.1/32.9	1.21	6.73	15.3	2.58

танолола до 32.9 %, когда продукты взрыва являются газообразными. При большей концентрации начинает образовываться ультрадисперсная фаза углерода и расчет не проводился. Полученные значения детонационных параметров приведены в табл. 4. Следует отметить, что в смесях как с метанолом, так и с нитробензолом совпадение расчетных и экспериментальных значений давления заметно хуже, чем скорости детонации. Причем в смеси ТНМ/М максимальное расхождение, достигающее 10 %, наблюдается при малых, порядка 10 %, концентрациях метанола. В смеси с нитробензолом расчетные значения давления занижены примерно на 15 % в интервале концентраций разбавителя 28 ÷ 40 %.

Как и в случае с нитробензолом, в смесях ТНМ/М отмечается плохая воспроизводимость экспериментальных данных от опыта к опыту. Особенно ярко это проявляется в окрестности 15%-й концентрации разбавителя. В качестве примера на рис. 9 приведены результаты измерения скорости этой смеси. Условия во всех опытах были одинаковыми и совпадали с аналогичными условиями для смеси ТНМ/НБ (см. рис. 5). Расхождение профилей скорости по амплитуде составляет примерно 200 м/с. При этом скорость детонации, в пределах экспериментальной погрешности, оставалась неизменной и равной $D = 6.79 \pm 0.03$ км/с.

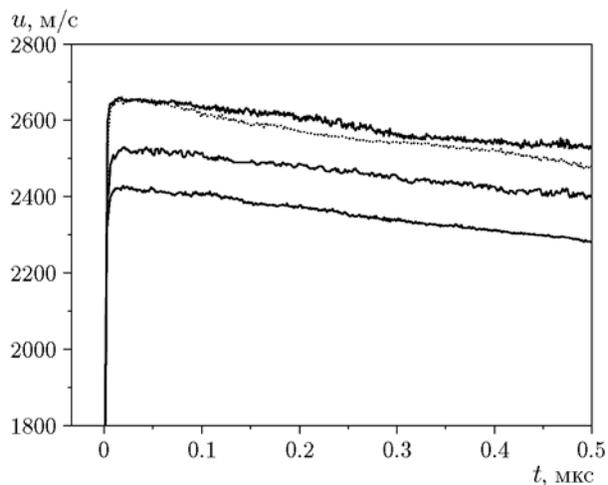


Рис. 9. Профили скорости в различных экспериментах при фиксированном составе смеси ТНМ/М 85/15

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования показывают, что в смесях тетранитрометана с метанолом и нитробензолом происходят принципиальные изменения структуры детонационных волн при вариации концентрации горючего. Прежде всего следует отметить резкое уменьшение амплитуды химпика, вплоть до его исчезновения, в определенном интервале концентраций. Аналогичное явление ранее наблюдалось авторами и в экспериментах с другими жидкими ВВ [4, 5]. Так, например, малые добавки диэтилентриамин (менее 1 %) на порядок уменьшают амплитуду химпика в нитрометане и приводят к формированию пологого максимума скорости в зоне реакции. Возможность реализации подобных режимов для газовых смесей теоретически обоснована в работах [23, 24], авторы которых рассмотрели реальную структуру фронта ударной волны и допустили возможность реакции ВВ непосредственно при сжатии. В работе [25] отмечается, что аналогичное явление может наблюдаться и в конденсированных ВВ, если учесть релаксационные процессы во фронте ударной волны. Добавление в ТНМ метанола или нитробензола значительно увеличивает начальную скорость реакции смеси, в результате чего ВВ начинает реагировать непосредственно во фронте ударной волны, что и приводит к исчезновению химпика. Подтверждением этого являются рост скорости после ударного скачка и формирование характерного максимума в районе 10 нс, что наблюдается на всех

профилях скорости в интервале концентраций нитробензола $15 \div 40$ % (см. рис. 2, 3) и метанола $10 \div 30$ % (см. рис. 6). Причем к моменту достижения максимума реагирует, вероятно, значительная доля ВВ, поскольку по данным, приведенным в работе [6], критический диаметр детонации стехиометрической смеси ТНМ/НБ 76.85/23.15 составляет ≈ 0.05 мм. Согласно критерию Харитона [3] время реакции для ВВ с таким критическим диаметром не может превышать 10 нс.

Вероятно, следствием высокой начальной скорости реакции является также устойчивость детонационных волн в смесях ТНМ с метанолом и нитробензолом по отношению к возмущениям, приводящим к формированию ячеистой структуры фронта. Неустойчивость наблюдается лишь при приближении к критической концентрации горючего (см. рис. 3, 7). В работах [2, 22] показано, что критерием устойчивости является отношение энергии активации к температуре. Детонационная волна устойчива, если эта величина меньше некоторого критического значения, что и означает высокую скорость реакции.

Однако в смесях ТНМ/М и ТНМ/НБ наблюдается другой вид неустойчивости детонационных волн, при котором течение остается одномерным с плоским детонационным фронтом. Проявляется эта неустойчивость в виде плохой воспроизводимости волновых профилей от опыта к опыту, что и наблюдалось в проведенных экспериментах. Как уже отмечалось, авторы работы [8] считают, что это обусловлено многостадийностью химических реакций, в результате чего энерговыделение случайным образом зависит от многих факторов. При этом основным является вопрос о динамике распространения детонационной волны. Возможно, в каждом эксперименте устанавливается стационарное течение, но его параметры отличаются от опыта к опыту. Более вероятной, однако, представляется ситуация, при которой параметры детонационной волны осциллируют относительно среднего значения по мере ее распространения. Такой характер течения связан с продольной неустойчивостью, при которой возмущенное течение, как и исходное, остается одномерным. В работах [22, 26] отмечается, что критерий устойчивости детонационной волны по отношению к продольным возмущениям зависит не только от энергии активации, но и от теплоты реакции. Детальные исследования

[27, 28] в общих чертах подтверждают этот вывод, однако в количественном отношении критерий устойчивости детонационных волн значительно более сложный. Зарегистрированные в данной работе колебания амплитуды массовой скорости, достигающие 10 % (см. рис. 5, 9), согласуются с предположением о продольной неустойчивости детонационных волн. Отсутствие столь же заметных изменений скорости детонации обусловлено, вероятно, достаточно большой базой измерения (не менее 70 мм), что приводит к осреднению осцилляций. Тем не менее вопрос о динамике распространения детонационных волн в области плохой воспроизводимости волновых профилей остается открытым и требует дальнейших исследований.

Как уже отмечалось, в смесях ТНМ/М и ТНМ/НБ максимальные значения скорости детонации достигаются при отрицательном кислородном балансе — факт, хорошо известный для многих смесевых ВВ [21]. Он связан с тем, что углерода в продуктах взрыва еще нет или его мало, а образование СО и Н₂ приводит к уменьшению средней молекулярной массы газообразных продуктов взрыва и увеличению их объема, вследствие чего скорость детонации возрастает. Подтверждением этого являются результаты термодинамического расчета, приведенные на рис. 10, на котором показана зависимость молярного содержания газообразных продуктов взрыва в точке Чепмена — Жуге от содержания нитробензо-

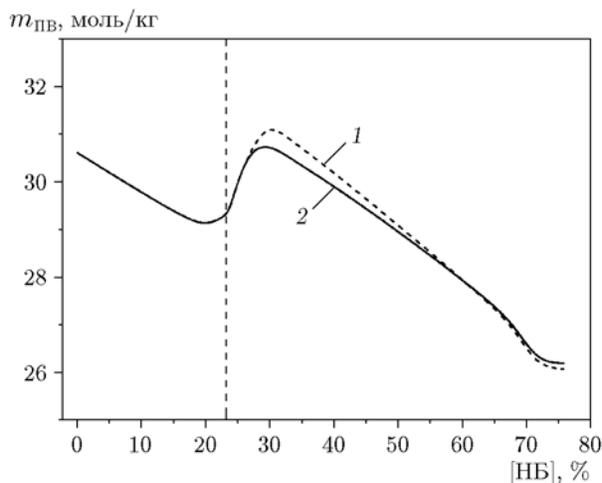


Рис. 10. Расчетная зависимость изменения молярной концентрации газообразных продуктов взрыва смеси ТНМ/НБ в точке Чепмена — Жуге от содержания нитробензола

ла, полученная с использованием параметров ВКВ-RR. Вертикальная штриховая линия соответствует нулевому кислородному балансу, тогда как максимальное газовыделение наблюдается примерно при $\approx 30\%$ НБ, независимо от того, образуется углерод в виде графита (кривая 1) или в виде алмаза (кривая 2).

Менее очевиден полученный экспериментально и воспроизведенный в термодинамических расчетах результат, согласно которому максимумы скорости детонации и давления не совпадают. Причем в смеси ТНМ/М максимум p_{CJ} реализуется раньше, а в смеси ТНМ/НБ — позже максимума D . Связано это с зависимостью от концентрации добавки x не только состава продуктов детонации, но и начальной плотности ВВ. Например, из соотношения $p = \rho_0 D^2 / (\gamma + 1)$ следует, что в точке максимума D градиент давления равен

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\rho_0 D^2}{\gamma + 1} \left(\frac{1}{\rho_0} \frac{d\rho_0}{dx} - \frac{1}{\gamma + 1} \frac{d\gamma}{dx} \right). \quad (1)$$

Первое слагаемое в скобках отрицательно для исследованных составов. Максимум скорости детонации для ТНМ/М достигается при $x = 26.9\%$ метанола, показатель политропы γ при этом возрастает (см. табл. 4). Это означает, что давление в окрестности максимума D уменьшается, т. е. максимум p достигается при меньшем значении x . Аналогичная аргументация для смеси ТНМ/НБ осложнена тем, что в окрестности максимума скорости детонации начинает образовываться конденсированная фаза углерода, что приводит к немоному характеру изменения показателя политропы (см. табл. 2). В результате значение $\frac{d\gamma}{dx}$ близко к нулю слева от максимума D и отрицательно справа $\frac{1}{\gamma + 1} \frac{d\gamma}{dx} = -0.0145\%$, где оно по абсолютному значению превышает первое слагаемое $\left(\frac{1}{\rho_0} \frac{d\rho_0}{dx} = -0.0032\% \right)$ в соотношении (1). То есть давление продолжает расти после максимума скорости детонации и достигает максимального значения при большей концентрации нитробензола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. К теории распространения детонации в газообразных системах // ЖЭТФ. — 1940. — Т. 10, вып. 5. — С. 542–568.
2. Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С., Шведов К. К. Детонационные волны в конденсированных средах. — М.: Наука, 1970.
3. Харитон Ю. Б. О детонационной способности взрывчатых веществ // Вопросы теории взрывчатых веществ. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. — Кн. 1. — С. 7–28.
4. Уткин А. В., Мочалова В. М. Неклассические режимы детонации пресованных и жидких взрывчатых веществ (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 1. — С. 77–86.
5. Utkin A. V., Mochalova V. M. Non-classical detonation regimes of liquid high explosives // J. Phys: Conf. Ser. — 2018. — V. 946. — 012056.
6. Зотов Е. В. Электроискровое инициирование жидких взрывчатых веществ. — Саров: РФЯЦ ВНИИЭФ, 2004.
7. Fedorov A. V., Mikhaylov A. L., Men'shikh A. V., Nazarov D. V., Finyushin S. A., Davydov V. A. On the stability of the detonation wave front in the high explosive liquid mixture tetranitromethane/nitrobenzene // J. Energ. Mater. — 2010. — V. 28, N 1. — P. 205–215.
8. Апин А. Я., Воскобойников И. М., Соснова Г. С. Протекание реакции в детонационной волне смесевых взрывчатых веществ // ПМТФ. — 1963. — № 5. — С. 115–117.
9. Уткин А. В., Канель Г. И., Фортгов В. Е. Эмпирическая макрокинетика разложения флегматизированного гексогена в ударных и детонационных волнах // Физика горения и взрыва. — 1989. — Т. 25, № 5. — С. 115–122.
10. Ананьин А. В., Колдунов С. А., Гаранин В. А., Торунов С. И. Детонационные характеристики разбавленных жидких взрывчатых веществ: смеси тетранитрометана с метанолом // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 3. — С. 122–126.
11. 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.
12. Mochalova V., Utkin A. Determination of detonation parameters for liquid high explosives // AIP Conf. Proc. — 2012. — V. 1426, N 1. — P. 303–306.
13. Bourasseau E., Dubois V., Desbiens N., Maillet J. B. Molecular simulations of Hugoniot products of detonation product mixtures at chemical equilibrium: Microscopic calculation of the Chapman — Jouguet state // J. Chem. Phys. — 2007. — V. 127, N 8. — 084513.
14. Федоров А. В., Михайлов А. Л., Меньших А. В., Назаров Д. В., Финюшин С. А., Давыдов В. А. Об устойчивости детонационного фронта смесевых жидких ВВ: тетранитрометан — нитробензол и тетранитрометан — нитрометан // Хим. физика. — 2007. — Т. 26, № 12. — С. 34–39.

15. **Roth J. F.** The explosive properties of mixtures of tetranitromethane and nitrobenzene: a contribution in support of the hydrodynamic theory // *Z. Gesamte Schiess-Sprengstoffwes.* — 1941. — N 36. — S. 4–28.
16. **Mader C. L.** Numerical Modeling of Explosives and Propellants. — 3d ed. — Boca Raton: CRC Press, 2008.
17. **Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. И.** Термодинамический расчет идеальной и неидеальной детонации // *Физика горения и взрыва.* — 1987. — Т. 23, № 4. — С. 75–84.
18. **Fried L. E., Souers P. C.** BKWC: An empirical BKW parametrization based on cylinder test data // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 1996. — V. 21, N 4. — P. 215–223.
19. **Kozyrev N. V.** Reparametrization of the BKW equation of state for CHNO explosives which release no condensed carbon upon detonation // *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* — 2015. — V. 12, N 4. — P. 651–669.
20. **Одинцов В. В., Губин С. А., Пепекин В. И., Акимова Л. Н.** Определение формы и размера кристаллов алмаза за детонационной волной в конденсированных взрывчатых веществах // *Хим. физика.* — 1991. — Т. 10, № 5. — С. 687–695.
21. **Физика взрыва** / под ред. Л. П. Орленко. — Изд. 3-е, перераб. — М.: Физматлит, 2002. — Т. 1.
22. **Щелкин К. И.** Неустойчивость горения и детонации газов // *Успехи физ. наук.* — 1965. — Т. 87, вып. 2. — С. 273–302.
23. **Hirschfelder J. O., Curtiss C. F.** Theory of detonations. I. Irreversible unimolecular reaction // *J. Chem. Phys.* — 1958. — V. 28, N 6. — P. 1130–1147.
24. **Фикетт У.** Введение в теорию детонации. — М.: Мир, 1989.
25. **Дремин А. Н.** Открытия в исследовании детонации молекулярных конденсированных взрывчатых веществ в XX веке // *Физика горения и взрыва.* — 2000. — Т. 36, № 6. — С. 31–44.
26. **Зайдель Р. М., Зельдович Я. Б.** Одномерная неустойчивость и затухание детонации // *ПМТФ.* — 1963. — № 6. — С. 59–65.
27. **Erpenbeck J. J.** Stability of idealized one reaction detonations // *Phys. Fluids.* — 1964. — V. 7, N 5. — P. 684–696.
28. **Sharpe G. J.** Linear stability of idealized detonation // *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* — 1997. — V. 453. — P. 2603–2625.

Поступила в редакцию 01.10.2019.

После доработки 16.12.2019.

Принята к публикации 24.12.2019.
