

ло получено, что $[\text{NO}_x] \sim D^{-1/4}$. Однако этот и еще ряд затронутых в статье вопросов требуют дальнейшей экспериментальной и теоретической разработки.

Ленинградский технологический институт
целлюлозно-бумажной промышленности

Поступила в редакцию
5/IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Тюльпанов, В. Ф. Соколенко, А. И. Алимпиев.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, с. 318.
2. Газоопределитель химический ГПХ-4. Донецк, 1973.
3. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
4. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий. Окисление азота при горении. М.—Л., 1947.
5. Н. В. Лавров, Н. А. Федоров.— В сб.: Теория и практика сжигания газа. Т. VI. Л., «Недра», 1975, с. 128.
6. И. Я. Сигал, Н. А. Гуревич, Е. М. Лавренцов.— В сб.: Теория и практика сжигания газа. Т. VI. Л., «Недра», 1975, с. 513.
7. Р. С. Тюльпанов, В. Ф. Соколенко, В. Н. Тарарин.— В сб.: Теория и практика сжигания газа. Т. VI. Л., «Недра», 1975, с. 163.
8. Н. М. Алексеев, Р. С. Тюльпанов. ФГВ, 1974, 10, 5.
9. A. A. Townsend. Proc. Roy. Soc., 1957, 224A, p. 487.
10. R. W. Bilger, R. E. Beck. Abstracts of Papers. XV Int. Symp. on Comb., Tokyo, 1974.
11. H. A. Becker. Abstracts of Papers. XV. Int. Symp. on Comb., Tokyo, 1974.

О ТОНКОЙ СТРУКТУРЕ ПЕРЕДНЕГО ФРОНТА ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ

В. И. Манжале́й

Основная особенность детонационного фронта в газах — наличие поперечных волн, сжигающих часть проходящего через передний фронт газа [1]. При движении детонации вдоль закопченной стенки на ней остается характерная сетка траекторий [2]. В некоторых смесях газов внутри ячейки, образованной двумя соседними поперечными волнами, видна сетка более мелких следов, оставаемых волнами тонкой структуры переднего фронта. Волны тонкой структуры заметны также на тепловых фотографиях в плоском канале [3]. На рис. 1 показана схема скачков основной и тонкой структуры.

В настоящее время установлены следующие факты относительно волн тонкой структуры переднего фронта (автором проведены опыты в трубе $\varnothing 27$ мм со смесями $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{14} + 11\text{O}_2$, $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$, $\text{H}_2 + 3\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2 + 24\text{O}_2$, $\text{C}_2 + \text{H}_2 + 15\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{воздух}$):

1) эти волны наблюдаются в смесях $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ [3], $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$ [4], $\text{C}_6\text{H}_{14} + 11\text{O}_2$;

2) в смесях $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ [4] и $\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$ [4] они отсутствуют;

3) при разбавлении указанных выше смесей кислородом ($\text{H}_2 + 3\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2 + 15\text{O}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_2 + 24\text{O}_2$) появляются волны тонкой структуры; при замене в смеси $\text{C}_2\text{H}_2 + 15\text{O}_2$ избыточного O_2 на N_2 волны сохраняются;

4) добавка 70% Ag в смесь $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ не приводит к исчезновению тонкой структуры. При разбавлении аргоном смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$ тонкая структура отсутствует, но улучшается регулярность [4], т. е. форма ячейки становится правильной и все ячейки имеют одинаковый размер;

5) при пересжатии смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 2\text{Ag}$ до 2400 м/с тонкая структура исчезает, а следовой отпечаток становится регулярным [5].

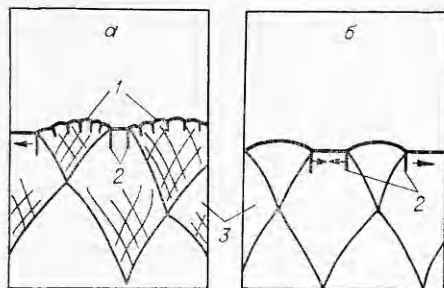
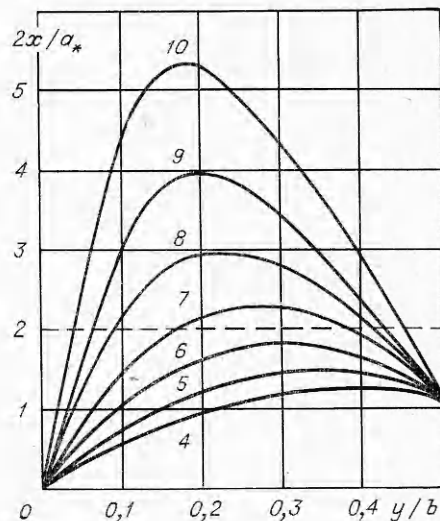


Рис. 1. Упрощенная схема нерегулярной детонации с тонкой структурой (а) и регулярной детонации без тонкой структуры (б).

1 — тонкая структура на переднем фронте; 2 — поперечные волны; 3 — следовой отпечаток.

Рис. 2. Зависимость $2x/a_*$ от y/b (цифрами на кривых указана величина E/RT_0).



Цель данной работы объяснить все явления с единой точки зрения и дать простой критерий существования тонкой структуры на переднем фронте.

В таблице приведены сведения, имеющиеся в литературе и полученные в данной работе. Здесь D_0 — скорость детонации, T_0 — температура в зоне индукции одномерной детонации, E — эффективная энергия активации в зоне индукции; индексы: р — регулярная структура, н — нерегулярная, п — промежуточная. Обращает на себя внимание корреляция величины E/RT_0 с наличием тонкой структуры: при $E/RT_0 < 6,2$ тонкая структура отсутствует, при $E/RT_0 > 6,5$ — существует (точность в определении E/RT_0 составляет 10—15%). Также видно, что с уменьшением E/RT_0 улучшается регулярность. Разбавление аргоном и пере-

Смесь газов	D_0 , м/с	T_0 , К	p , атм	E , ккал/моль	$\frac{E}{RT_0}$	Наличие (+) или отсутств. (-) тонкой структ.	Степень регулярности
$2H_2 + O_2$	2712[6]	1646[6]	0,1	18[7]	5,6	—	п
$2H_2 + O_2 + 3Ar$	1840[6]	1876[6]	0,075	18[7]	4,8	—	р
$2H_2 + O + 7Ar$	1692[6]	2053[6]	1,0	18[7]	4,4	—	р
$H_2 + 3O_2$	1735[6]	1390[6]	1,0	18[7]	6,5	+	н
$C_2H_2 + 2,5O_2$	2290[6]	2016[6]	0,075	25[8]	6,2	—	п
$C_2H_2 + 2,5O_2 + 10,5Ar$	1776[6]	2384[6]	1,0	25[8]	5,3	—	р
$C_2H_2 + 24O_2$	1484[6]	1280[6]	0,1	25[8]	10	+	н
$4NH_3 + 3O_2$	2400[10]	1720	1,0	42,5[8]	12,4	+	н
$C_2H_2 + 15O_2$	1750[10]	1600	1,0	25[8]	7,8	+	н
$C_2H_2 + \text{воздух}$	1750[10]	1510	1,0	25[8]	8,3	+	н
$CH_4 + 2O_2$	2386[6]	1903[6]	1,0	33[9]	8,7	+	н
$CH_4 + 2O_2 + 2Ar$	1938[6]	1910[6]	0,1	33[9]	8,7	+	н
$CH_4 + 2O_2 + 2Ar$ (пересжатая детонация)	2400	3000	0,1	33[9]	5,5	—	р

сжатие приводят к увеличению температуры, а разбавление кислородом и азотом — к уменьшению.

Определим, почему наличие тонкой структуры на переднем фронте обусловлено величиной E/RT_0 . Детонационный фронт на первой половине ячейки пересжатый. Размер ячейки a пересжатой детонации приближенно описывается формулой

$$a \approx 1/\rho \exp(\beta/RT),$$

где $\beta \approx E$ [5]; ρ — плотность за ударным скачком. Считая ударную волну сильной, получим температуру на ее фронте

$$T \approx T_0 (D/D_0)^2 \quad (1)$$

и связь между размером ячейки тонкой структуры a_* и размером ячейки основной структуры a_0

$$a_* \approx a_0 \exp \cdot (E/R) (1/T - 1/T_0). \quad (2)$$

Рассчитаем число ячеек тонкой структуры, которое может уложиться на детонационном фронте внутри ячейки. Совместим начало координат с точкой соударения поперечных волн, направив ось y вдоль ячейки. Траекторию поперечной волны в соответствии с данными эксперимента опишем формулой

$$x \approx 0,3y + 0,6y^2/b, \quad (3)$$

где b — длина ячейки. Воспользуемся эмпирической зависимостью скорости движения детонационной волны внутри ячейки [11]

$$D \approx 1,3D_0(1 - 0,423 \cdot y/b). \quad (4)$$

Объединяя (1) — (4), получим

$$2x/a_* \approx 1/b(y + 2y^2/b) \exp \cdot (E/RT_0) \{1 - [1/1,69(1 - 0,423y/b)^2]\}.$$

Для существования тонкой структуры переднего фронта необходимо, чтобы на детонационном фронте внутри ячейки поместились хотя бы две ячейки тонкой структуры:

$$2x/a_* > 2. \quad (5)$$

На рис. 2 приведены зависимости $2x/a_*$ от y/b . Предложенный критерий существования тонкой структуры на переднем фронте (5) выполняется при $E/RT_0 > 6,4$, что совпадает с экспериментальной величиной.

В опытах со спиновой детонацией тонкая структура на изломе переднего фронта была зарегистрирована в тех же смесях, что и в многофронтной детонации, поэтому аналогичный критерий существования должен выполняться при $E/RT_0 > 6 \div 7$.

*Институт гидродинамики
СО АН СССР,
Новосибирск*

*Поступила в редакцию
18/V 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Войцеховский, В. В. Митрофанов, М. Е. Топчийн. Структура фронта детонации в газах. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1963.
2. Ю. Н. Денисов, Я. К. Трошин. Докл. АН СССР, 1959, 125, 1.
3. В. А. Субботин. ФГВ, 1975, 11, 1, 96.
4. R. A. Strelow, *Astronautica Acta*, 1968, 14, 5.
5. В. И. Манжалей, В. А. Субботин. ФГВ, 1976, 12, 6.
6. М. Е. Топчийн. Докт. дис. ИГ СО АН СССР, 1975.
7. В. В. Воеводский, Р. И. Солоухин. Докл. АН СССР, 1964, 154, 6.
8. Р. И. Солоухин. Ударные трубы для физико-химических исследований. Новосибирск, «Наука», 1966.

9. В. В. Воеводский, Р. И. Солоухин. Докл. АН СССР, 1965, 161, 5.
10. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968, с. 440.
11. В. В. Митрофанов, В. А. Субботин.— В кн.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.

ДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЗИДА АММОНИЯ

Г. С. Яковлева, Р. Х. Курбангалина, Л. Н. Стесик

Работа посвящена исследованию детонационных свойств азидов аммония ($\text{NH}_3 \cdot \text{HN}_3$, N_4H_4) — одного из представителей ряда ВВ, обладающих простым элементарным составом. Это обстоятельство дает возможность использовать детонационные характеристики, найденные экспериментально, для проверки теоретических расчетов в области высоких давлений и температур. Кроме того, производные азотисто-водородной кислоты привлекают внимание как компоненты ракетных топлив [1].

Азид аммония впервые получен Курциусом [2] и назван одним из самых замечательных азидов за его способность энергично детонировать при весьма низкой чувствительности. В обычных условиях это белое кристаллическое вещество (кристаллы принадлежат к ромбической системе) с температурой плавления 160°C ; при нагревании N_4H_4 возгорается, затем взрывается [3]. Гранулы N_4H_4 при внесении в зону с температурой около 400°C разлагаются на HN_3 и NH_3 , вслед за чем следует немедленный взрыв HN_3 [4]. N_4H_4 весьма летуч. Упругость его пара довольно высока [5]:

$$\log P = - (3428,6/T) + 11,325.$$

Он ограниченно растворяется в воде. Кристаллизуется N_4H_4 из водных растворов в безводной форме. Плотность кристалла составляет $1,3459 \text{ г/см}^3$ [5]. Вещество физиологически активно: при вдыхании даже малых количеств вызывает головную боль, учащенное сердцебиение.

В литературе приводится несколько значений величины энтальпии образования N_4H_4 : 27,6 [6]; 26,79 [7]; 26,4 [8]; 20,4 [1, 9]; 26,4 [10]; 20,2 [11]. Анализ первоисточников показал, что величины энтальпий образования, равные 20,4 и 20,2 ккал/моль, ошибочны, так как в соответствующих работах были использованы неисправленные данные [12, 13]. Наиболее достоверными следует считать величины 26,4—26,79 ккал/моль [7, 10].

В настоящей работе для получения N_4H_4 использовался метод [5, 14], ведущий к образованию наиболее чистого продукта. При пропускании газообразного аммиака через раствор HN_3 в этиловом эфире N_4H_4 выпадал в осадок, затем отфильтровывался и сушился над P_2O_5 с одновременным вакуумированием. N_4H_4 легко измельчался в деревянной ступке до частиц нужного размера.

В опытах по определению детонационных свойств использовался полидисперсный порошок с размером частиц 100 мкм и меньше. Судя по величине энтальпии образования N_4H_4 (446 ккал/кг), его следует отнести к слабым ВВ и по аналогии с азидом гидразония [15] ожидать резкого возрастания величины критического диаметра устойчивой детонации с увеличением начальной плотности заряда.

Определение критического диаметра N_4H_4 проводилось в целлофановых или тонкостенных стеклянных оболочках. Прохождение детонации фиксировалось с помощью фоторегистратора СФР, а также по деформации металлической подкладки-свидетеля.