

Рис. 5.

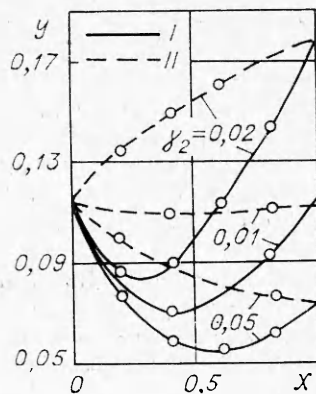


Рис. 6.

На рис. 6 сравниваются значения поправки на выгорание в случае двух параллельных реакций (*I* — зависимые, *II* — независимые), рассчитанные по выражениям (4.5), (4.8), (4.9) с учетом зависимости $A(g)$ (см. рис. 5) (кривые) с результатами, полученными при численном решении нестационарных уравнений теории теплового взрыва (изображены точками). Расчеты выполнены при $E_2/E_1=2$, $\gamma_1=0,01$. Совпадение результатов свидетельствует о правильности использованного метода оценки поправки на выгорание.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
27/1 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимиздат, 1934.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
3. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. химии, 1966, 35, 4, 656.
4. В. Г. Абрамов, Д. А. Ваганов, Н. Г. Самойленко. Докл. АН СССР, 1975, 224, 1, 116.
5. О. М. Годес. ЖФХ, 1933, 4, 1, 71.
6. В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская и др. ПМТФ, 1964, 3, 118.

ПРЕДЕЛЫ ДЕТОНАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ РАСТВОРОВ

Б. Н. Кондриков, В. М. Райкова

Предельные условия распространения детонации в смесях жидких взрывчатых веществ с невзрывчатыми растворителями впервые обстоятельно изучались в работе [1]. В ней были определены критические диаметры детонации $d_{кр}$ растворов жидких нитроэфиров (особенно детально исследовался нитрогликоль) в ряде органических веществ и обнаружено, что галоидсодержащие растворители влияют на $d_{кр}$ гораздо слабее, чем безгалогенные. Так, чтобы увеличить $d_{кр}$ нитрогликоля вдвое, нужно добавить к нему 50—60% хлороформа или бромформа и только 15—16% метанола или ацетона.

В работе [2] исследованы условия детонации растворов на основе метилнитрата. Было установлено, что в стеклянных трубках диаметром

10 мм при инициировании зарядом (1,7—3 г) из пластичного ВВ $P=30$ ($\rho_0=1,40$ г/см³, $D=7,2$ км/с) предельное содержание хлороформа, при котором его смесь с метилнитратом еще детонирует с большой скоростью, примерно вдвое меньше, чем четыреххлористого углерода, — 24 и 57% по весу соответственно. Этот факт, удивительный сам по себе (так как в смеси с нитрогликолем предельное содержание хлороформа при $d=10$ мм было бы около 60% [1]), был объяснен различием дипольных моментов CCl_4 и $CHCl_3$: 0 и 1,06 Дб соответственно.

Предельная концентрация хлороформа для детонации с малой скоростью (инициатор — капсюль-детонатор № 6) была гораздо больше, чем для высокоскоростной детонации, — более 45%. Это также противоречило результатам работы [1], согласно которой для нитроэфиров пределы детонации с малой и большой скоростью близки друг к другу.

В связи с отмеченными противоречиями было решено вновь рассмотреть пределы детонации в растворах на основе метилнитрата и нитрогликоля. Чтобы расширить диапазон изменения условий распространения детонации, опыты проводились в стеклянных трубках разного диаметра и в стальных трубках при различной интенсивности инициирования.

Методика проведения опытов. Характеристики изучавшихся веществ приведены в табл. 1. Продукты квалификации хуже ч. д. а. подвергались перегонке при атмосферном давлении. Интервал температур, в котором отбиралась используемая для работы фракция, указан в табл. 1. Нитрогликоль получался из этиленгликоля этерификацией серно-азотной смесью по обычной методике, которая, как показала специально проводившаяся фракционная перегонка под вакуумом, дает продукт высокой степени чистоты. При составлении растворов взвешивание проводилось на аналитических весах. Компоненты всех двойных систем, кроме системы нитрогликоль — CCl_4 , полностью растворялись друг в друге.

Опыты проводились в цилиндрических стеклянных трубках со стенками толщиной 1—1,5 мм, длиной обычно 12—15 см, но в любом случае не меньше 10 диаметров заряда. Диаметр канала стальных трубок составлял 10,5 мм, толщина стенки 12 мм, длина 15—16 см. Для определения скорости детонации в стенках трубок на расстоянии 1—1,5 см друг от друга были просверлены отверстия диаметром 2 мм, заклеивавшиеся снаружи прозрачной липкой лентой.

При изучении пределов детонации с большой скоростью в качестве промежуточного детонатора применялись две сложенные вместе шашки из флегматизированного гексогена (5—6% флегматизатора, $\rho_0=$

Таблица 1

Характеристики нитроэфиров и растворителей

Вещество	Температура кипения, °С	Плотность, г/см ³	Дипольный момент, Дб
Метилнитрат	65	1,21	2,85
Нитрогликоль	200	1,50	4,00
Метанол	64,5	0,79	1,71
Толуол	110,6	0,87	0,37
Нитробензол	211,4	1,20	4,23
Хлороформ	60—61	1,49	1,06
Четыреххлористый углерод	76—77	1,59	0
Бромформ	149,6	2,89	0,99

Т а б л и ц а 2

Предельные концентрации (массовое содержание, %) для детонации растворов на основе метилнитрата

Детонация	Инициаторы	Разбавители					
		этанол	метанол	нитробензол	хлороформ	четырёххлористый углерод	бромформ
С малой скоростью	Тетрил Капсюль-детонатор № 6 [2]	—	20—25	20—25	50—55	60—65	—
		10—14	—	20—22	40—45	47—52	—
С большой скоростью	R=30 [2]	—	—	—	24	57	—
	Тетрил	—	—	—	20—25	50—55	65—70
	Гексоген	—	20—25	20—25	60—65	65—70	65—70

1,67 г/см³) весом по 2 г, диаметром 12 мм. От действия растворителя шашки были защищены тонкой полиэтиленовой пленкой. Для помещения инициатора и обеспечения нормального инициирования [1], диаметр верхней части трубок был увеличен до 15—16 мм. Увеличение веса инициатора до 6 г и замена стальной трубки на более массивную (толщина стенки 20 мм, диаметр канала 20 мм) не повлияли на пределы детонации.

Пределы распространения детонации с малой скоростью получены при инициировании более слабым промежуточным детонатором — тетриловой шашкой весом 1,5 г ($\rho_0 = 1,63$ г/см³), а в трубках диаметром ≤ 7 мм — одним электродетонатором ЭД-8-Э.

Процесс регистрировался фоторегистратором ЖФР-3. Результат опыта (детонация с большой скоростью, детонация с малой скоростью, отказ) в стеклянных трубках регистрировался фотографически и по следу на пластине-свидетеле; в стальной трубке — фотографически и по характеру деформации и разрушения трубки.

Детонация метилнитрата в стеклянных трубках. Предельные концентрации для смесей на основе метилнитрата в стеклянных трубках диаметром 10—11 мм приведены в табл. 2. В той же таблице для сравнения даны результаты опытов [2]. Первое число в таблице — наибольшая концентрация разбавителя, при которой в 2—4 опытах наблюдался соответствующий детонационный процесс, второе — концентрация, при которой данный процесс не распространялся. Для слабого инициатора (тетрил) предельная концентрация для детонации с большой скоростью обычно меньше, чем для малой (исключение — бромформ, в растворах которого малая скорость при инициировании тетриловой шашкой не наблюдалась). При мощном инициаторе (гексоген) низкоскоростной процесс был получен только для растворов на основе нитробензола: при содержании растворителя, равном 20%, наблюдалась детонация с большой скоростью, при 25% — с малой, при 30% — отказ. Предел детонации с малой скоростью (инициированной тетриловой шашкой) близок к пределу детонации с большой скоростью (инициированной гексогеном). Разница между данными [2] и результатами наших опытов по пределу низкоскоростной детонации невелика (в опытах [2] этот предел в среднем немного ниже).

Воспроизводился и основной результат, полученный в [2]: при относительно слабом инициировании (тетрил) предельная концентрация хлороформа для детонации с большой скоростью примерно вдвое ниже, чем четыреххлористого углерода, 20—25 и 50—55% соответственно. Применение мощного инициатора (гексоген) устраняет это различие;

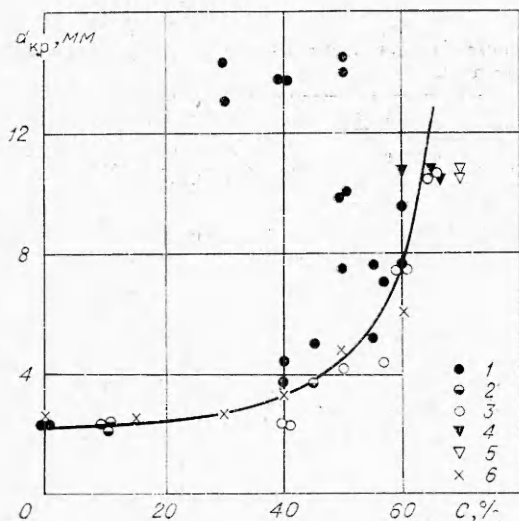


Рис. 1. Критический диаметр детонации смесей метилнитрата с CHCl_3 (1—3) и CCl_4 (4, 5) при нормальном инициировании.

1, 4 — детонация с большой скоростью; 2 — переход детонации с большой скоростью в детонацию с малой; 3, 5 — отказ; 6 — $d_{кр}$ смесей нитрогликоля с хлороформом по данным [1].

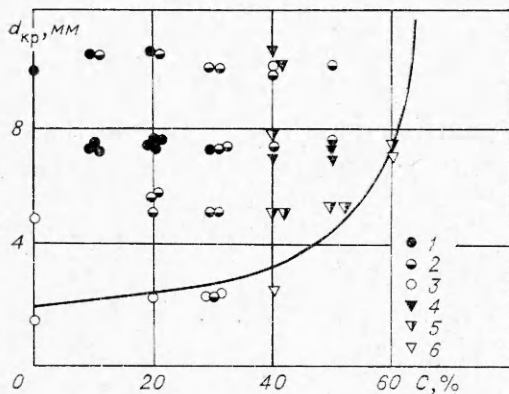


Рис. 2. Детонация смесей метилнитрата с CHCl_3 (1—3) и CCl_4 (4—6) при слабом инициировании (ЭД-8-56, тетрил).

1, 4 — детонация с большой скоростью; 2, 5 — с малой; 3, 6 — отказ.

скоростью. В смесях на основе CCl_4 при слабом инициировании детонация с большой скоростью возникает в более разбавленных растворах, чем в смесях на основе CHCl_3 .

Таким образом, растворы метилнитрата в CHCl_3 и CCl_4 различаются не по пределу распространения, а по пределу возбуждения детонации, определяемому к тому же при довольно сложных условиях инициирования (стеклянная оболочка и инициатор малого диаметра, существенная роль переходных процессов).

Соответственно отпадает и вопрос о влиянии дипольного момента растворителя: из сравнения результатов, приведенных в табл. 2, со значениями дипольных моментов (см. табл. 1) следует, что они никак не связаны друг с другом: дипольные моменты CHCl_3 и CHBr_3 велики, CCl_4 — равен нулю, но при слабом инициировании предельные концентрации двух последних веществ (для высокоскоростной детона-

предельные концентрации CHCl_3 и CCl_4 становятся практически одинаковыми.

Наглядно проявляется влияние интенсивности инициирования и при определении зависимости критического диаметра детонации от концентрации растворителя. На рис. 1 показана зависимость $d_{кр}$ от концентрации хлороформа в смеси с метилнитратом при инициировании гексогеном. Результаты для смесей с хлороформом хорошо согласуются друг с другом. Предельная концентрация растворов метилнитрата в CCl_4 немного больше, чем для CHCl_3 .

Интересно сравнить эти результаты с полученными при более слабом инициировании. На рис. 2 проведена кривая $d_{кр}(C)$, взятая с рис. 1. Точки рис. 2 получены при инициировании смесей метилнитрата с хлороформом и четыреххлористым углеродом в стеклянных трубках разного диаметра относительно слабыми инициаторами — гремучертутно-тетриловым электродетонатором ЭД-8-Э непосредственно (при диаметре трубок 7 мм и меньше) либо посредством тетриловой шашки (1,5 г). В области выше кривой $d_{кр}(C)$, где промежуточный детонатор из прессованного гексогена возбуждает в растворах метилнитрат — хлороформ детонацию с большой скоростью, более слабый инициатор, как правило, дает детонацию с малой

Таблица 3

Предельные концентрации для детонации растворов на основе нитрогликоля						
Детонация	Промежуточный детонатор	Разбавители				
		метанол	толуол	нитробензол	хлороформ	бромформ
С малой скоростью	Тетрил	20	—	30—40	60—65	—
С большой скоростью	Тетрил	—	15—20	20—30	50—55	70—75
	Гексоген	20	15—20	25—30	60—65	70—75

ции) близки между собой и значительно больше, чем первого, а при сильном инициировании все три предельные концентрации практически одинаковы.

Детонация нитрогликоля в стеклянных трубках. Результаты опытов с растворами на основе нитрогликоля в стеклянных трубках диаметром 10—11 мм приведены в табл. 3. Из сопоставления данных табл. 2 и 3 следует, что по детонационной способности при нормальном инициировании растворы на основе метилнитрата и нитрогликоля близки между собой. При слабом инициировании (тетрил) существенная разница наблюдается для смесей этих нитроэфиров с хлороформом: предельная концентрация хлороформа для детонации с большой скоростью в случае нитрогликоля вдвое выше, чем в случае метилнитрата (опыты для сравнения CHCl_3 и CCl_4 провести в данном случае нельзя, ввиду ограниченной взаимной растворимости нитрогликоля и CCl_4).

Таким образом, замена метилнитрата на нитрогликоль в смеси с CHCl_3 дает тот же эффект, что и замена CHCl_3 на CCl_4 в смеси с метилнитратом: возникновение детонации с большой скоростью заметно облегчается. В работе [3] высказано предположение, что полученные различия связаны с влиянием плотности жидкости. Увеличение плотности при переходе от хлороформа к четыреххлористому углероду или от метилнитрата к нитрогликолю приводит к повышению давления и температуры в инициирующей ударной волне и способствует возникновению детонации с большой скоростью.

Опыты в стальных трубках. Сходным образом на возникновение высокоскоростного процесса при слабом инициировании влияет применение прочной массивной оболочки: в стальных трубках диаметром 10,5 мм со стенками толщиной 12 мм при инициировании тетрилом растворы метилнитрата в CHCl_3 и CCl_4 и нитрогликоля в CHCl_3 детонировали с высокой скоростью вплоть до массового содержания разбавителя 70%. Предельные концентрации для детонации растворов на основе метилнитрата и нитрогликоля в стальных трубках приведены в табл. 4 (пер-

Таблица 4

Предельные концентрации разбавителей для детонации с большой скоростью в стальных трубках

Промежуточный детонатор	Раствор	Разбавители					
		метанол	толуол	нитробензол	хлороформ	четырёххлористый углерод	бромформ
Тетрил	Метилнитрат	30—40	—	30—35	70—80	70—75	75—80
	Нитрогликоль	25—30	20—25	30—35	70—75	—	85—90
Гексоген	Метилнитрат	35—40	20—25	45—50	75—80	70—75	85—90
	Нитрогликоль	35—40	25—30	40—45	75—80	—	85—90

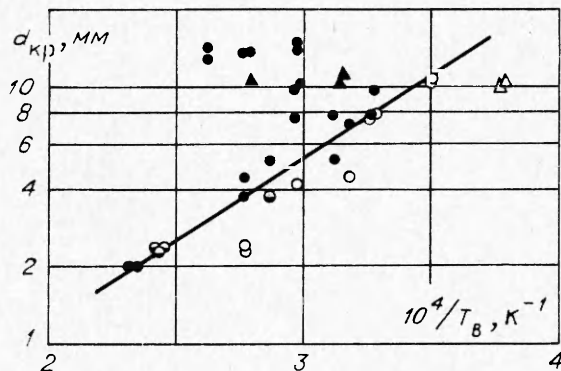


Рис. 3. Зависимость критического диаметра детонации смесей метилнитрата с CHCl_3 и CCl_4 от температуры взрыва (обозначения см. на рис. 1).

вое число — наибольшая концентрация, при которой данный инициатор возбуждал детонацию с большой скоростью, второе — концентрация, при которой устойчивой детонации не наблюдалось). Стальная оболочка почти устраняет разницу в действии применяемых инициаторов, сколько-нибудь существенной эта разница оказывается только в случае нитробензола.

В смеси с бромформом детонация с большой скоростью устойчиво распространяется при содержании нитроэфира всего 15% (теплота взрыва смеси чуть более 200 ккал/кг).
Температура взрыва и температура ударного разогрева на пределе распространения высокоскоростной детонации. Сопоставление результатов опытов с характеристиками детонирующих систем показывает, что возможность распространения детонации существенно зависит от температуры взрыва смеси. На рис. 3 приведена зависимость критического диаметра детонации смесей метилнитрата с хлороформом и CCl_4 от обратной температуры взрыва (T_v). Температура взрыва рассчитана на ЭВМ по той же программе, которая была применена в работе [4]. Полученные при этом расчете адиабатические температуры взрывного превращения при постоянном давлении (T_p) по традиции пересчитывались к условиям протекания реакции при постоянном объеме ($T_v = \gamma T_p$, где γ — отношение средних теплоемкостей в интервале от T_0 до T_p). Черные точки (детонация) отделены на рис. 3 от светлых (отказ) прямой, показывающей, что $d_{кр}$ смеси экспоненциально растет при уменьшении температуры взрыва. Заметим, что точки при 65% CCl_4 , лежавшие на рис. 1 правее линии, в координатах рис. 3 оказываются слева.

Такая же зависимость получается для смесей нитрогликоля с хлороформом, бромформом и метанолом по данным [1] (рис. 4). Прямая рис. 4 дает зависимость $d_{кр}$ от T_v в виде

$$d_{кр} = 0,088 \exp(14\,600/T_v) \text{ мм.}$$

В случае метилнитрата предэкспоненциальный множитель немного меньше. Возможно, что метод расчета, не учитывающий упругой состав-

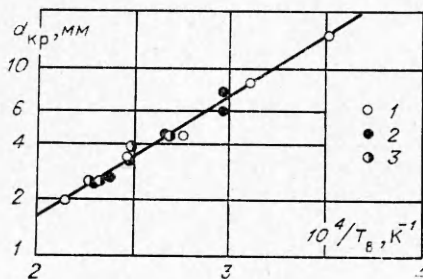


Рис. 4. Зависимость критического диаметра детонации смесей нитрогликоля с метанолом (1), хлороформом (2) и бромформом (3) по данным [1] от температуры взрыва.

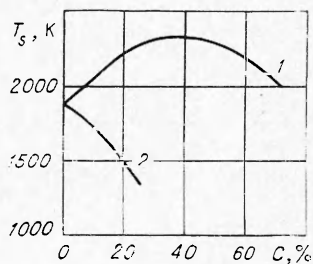


Рис. 5. Зависимость температуры во фронте ударной волны (расчет по [6]) при детонации смесей нитрогликоля с хлороформом и бромформом (1) и метанолом (2).

ляющей внутренней энергии и давления, несколько завышает температуру взрыва смесей на основе нитрогликоля (по сравнению с менее плотными растворами метилнитрата)¹. Для предельных концентраций, приведенных в табл. 2 и 3, расчет на ЭВМ дает для всех изученных растворов предельную температуру взрыва 3000 ± 130 К. Для стальных труб (см. табл. 4) соответственно получается² 2300 ± 200 К.

Каким образом проявляется влияние температуры взрыва на критический диаметр детонации, пока не вполне ясно. Не исключено, как это обычно полагают, косвенное влияние — через скорость детонации и температуру ударного разогрева. Возможно, однако, что температура, близкая к T_b , непосредственно определяет скорость выделения энергии в детонационной волне (например, по механизму взрывного горения или за счет интенсивного перемешивания в зоне реакции). Расчеты температур ударного разогрева, проведенные обычными методами [5, 7], указывают скорее на прямое влияние температуры взрыва. Однозначной связи между температурой во фронте ударной волны и критическим диаметром детонации изучавшихся смесей получить не удалось: теплоемкость галлоидсодержащих соединений мала, и добавление их к нитрогликолю и метилнитрату в значительном интервале концентраций не снижает, а повышает расчетную температуру ударного разогрева при детонации (рис. 5). Из опытных данных (см. [1] и рис. 1) следует, что критический диаметр детонации при разбавлении монотонно растет.

Авторы благодарны Б. С. Самсонову за расчеты температур взрывного превращения на ЭВМ. В проведении опытов принимали участие студенты Г. В. Дягилева и А. Я. Погребняк.

Подведем итоги проведенного исследования.

1. Определена концентрация растворителей, при которой прекращается детонация растворов на основе метилнитрата и нитрогликоля в стеклянных трубках разного диаметра и в стальной оболочке при различном иницировании. Установлено, что существенная разница во влиянии хлороформа и четыреххлористого углерода на детонационную способность метилнитрата, обнаруженная в [2], связана со слабостью примененного инициатора. Никакой связи между детонационной способностью раствора и дипольным моментом растворителя, постулировавшейся теми же исследователями, не найдено.

2. Результаты опытов сопоставлены с температурами ударного разогрева и взрыва, полученными расчетом. Разумной корреляции между критическим диаметром детонации и температурой ударного разогрева не найдено. Зависимость критического диаметра от температуры взрыва имеет вид

$$d_{кр} = a \exp(A/T_b).$$

Для исследовавшихся растворов ВВ $A = (1,4 \div 1,5) \cdot 10^4$ К, $a = 0,07 - 0,09$ мм.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
15/XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Х. Курбангаллина. Канд. дис., ИХФ АН СССР, 1947.
2. M. Kusakabe, S. Fujiwara. 5-th Symposium on Detonation, Preprints of Papers, Pasadena, Calif., 1970, p. 203.

¹ Если предположить, что $d_{кр}/D$ по порядку величины отвечает времени реакции в детонационной волне, полученной формуле соответствует предэкспоненциальный множитель в уравнении реакции первого порядка 10^7 с⁻¹, второго порядка — 10^{10} см³/(моль·с). Легко заметить, что реальный смысл могла бы иметь только вторая из приведенных величин.

² Экстраполяция прямых рис. 3—4 на эту температуру дает критический диаметр, эквивалентный заряду в стальной оболочке, равный примерно 4—5 см.

3. Б. Н. Кондриков, В. М. Райкова.— В сб.: Вопросы теории ВВ. Вып. 83. М., 1974, с. 147.
4. Б. Н. Кондриков, В. М. Райкова, Б. С. Самсонов. ФГВ, 1973, 9, 1, 84.
5. А. Н. Афанасенков, И. М. Воскобойников, В. М. Богомолов.— В сб.: Взрывное дело, № 68/25. М., «Недра», 1970, с. 68.
6. M. Cowperthwaite, R. Shaw. J. Chem. Phys., 1970, 53, 555.
7. R. Shaw. J. Chem. Phys., 1971, 54, 3657.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ИНИЦИИРОВАНИЯ ЖИДКИХ ВВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЙ ДЕТОНАЦИИ

И. М. Воскобойников, Н. Ф. Воскобойникова

Определению давлений детонации конденсированных взрывчатых веществ посвящено достаточно большое число работ, однако задача не потеряла актуальности по следующим причинам. В работах разных авторов, проводивших исследования с одним и тем же ВВ, нередко указываются величины давлений детонации или показателей политропы продуктов взрыва, различающиеся значительно больше, чем суммарная погрешность измерения. Для большого числа ВВ, отличающихся необычностью состава и применяющихся в практической деятельности, данные о давлении детонации вообще отсутствуют. Это положение, по видимому, вызвано недостаточным совершенством использованных методов регистрации и процедуры обработки первичных экспериментальных данных, а также сложностью и трудоемкостью отладки существующих методик.

В данном сообщении описывается модификация метода отражения для измерения динамических давлений, в которой используются сведения о пределах инициирования детонации жидких ВВ ударными волнами. Она весьма проста технически, не требует применения уникальной и сложной аппаратуры и обеспечивает высокую точность измерения. Возможности методики иллюстрируются на примере нахождения показателей политропы продуктов взрыва тротила, гексогена, тэна и некоторых других ВВ, хотя она с успехом может быть применена в более широком

круге экспериментов для фиксации достижения определенного давления в экране перед жидким ВВ (ЖВВ).

Схема эксперимента представлена на рис. 1. На заряд исследуемого ВВ помещается плоская кювета ограниченной высоты с ЖВВ, пределы возбуждения взрыва которого ударными волнами известны. Для некоторых веществ, например нитрометана, опубликованы совпадающие данные ряда исследователей [1—3]. Эти вещества могут быть выбраны в качестве эталонных для построения дальнейшей системы. Подбором ЖВВ, материала и толщины дна кюветы, высоты кюветы добиваются такой ситуации, когда небольшое изменение одного из параметров ведет к появлению или исключению взрыва ЖВВ при детонации основного заряда (это регистрируется на фоторазвертке прибора типа СФР). Если плотность заряда $\rho_{ВВ}$ по условиям испытаний можно изменять, то подбор пределов иниции-

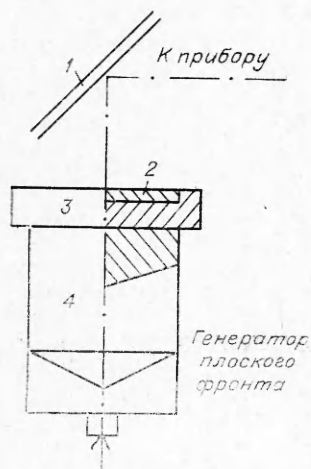


Рис. 1. Схема регистрации взрыва ЖВВ-индикатора.
1 — зеркало; 2 — слой ЖВВ; 3 — кювета для ЖВВ; 4 — заряд исследуемого ВВ.