

4. И. А. Карпухин, В. К. Боболев, В. А. Теселкин. ФГВ, 1971, 7, 2, 261.
5. И. А. Карпухин, В. К. Боболев, Ю. М. Балинец и др. ФГВ, 1979, 15, 2, 140.
6. Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев. ФГВ, 1975, 11, 3, 467.
7. Р. И. Гарбер, И. А. Гиндин. УФН, 1960, 70, 1, 57.
8. Л. Н. Акимова, Л. Н. Стесик, А. Я. Апин. ФГВ, 1967, 3, 12, 386.
9. Л. Н. Акимова, Л. Н. Стесик. ФГВ, 1976, 12, 2, 247.
10. Л. Н. Акимова. ФГВ, 1980, 16, 2, 143.

УДК 662.215.1

О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК НА КРИТИЧЕСКИЙ ДИАМЕТР ДЕТОНАЦИИ НИТРОЭФИРОВ

Г. Д. Козак, В. В. Кондратьев, Б. Н. Кондриков
(Москва)

Критический диаметр детонации ($d_{кр}$) растворов на основе жидких нитроэфиров, в основном нитрогликоля, впервые обстоятельно измерялся в [1]. Впоследствии тщательные измерения проведены для растворов метилнитрата (МН) [2]. Показано, что при введении инертных невзрывчатых разбавителей $d_{кр}$ монотонно растет. Однако в [3] обнаружено, что некоторые невзрывчатые органические вещества в малых количествах существенно снижают $d_{кр}$ нитроэфиров. В связи с этим представлялось полезным вернуться к вопросу о влиянии инертных разбавителей на $d_{кр}$ нитроэфиров и рассмотреть его более детально.

Опыты проводили с полными азотно-кислыми эфирами гликоля (НГЛ), глицерина (НГЦ), метанола (МН), пропанола (ПН), диэтиленгликоля (ДГДН), аллилового спирта (АН). При $d_{кр} \geq 2$ мм измерения проводили по методу «да — нет» в стеклянных цилиндрических трубках [1]. При $d_{кр} < 2$ мм использовались тонкостенные ($\delta_{ст} \approx 0,2$ мм) стеклянные капилляры, вытягивающиеся из трубок диаметром 12—14 мм, оставшаяся часть трубки образовывала конусообразное расширение для помещения шашки промежуточного детонатора (флегматизированный гексоген, $m = 2$ г, $d = 11$ мм, $\rho = 1,67$ г/см³).

Нижняя рабочая часть капилляра имеет вид усеченного конуса — отношение разности диаметров к высоте (конусность — K) в пределах 0,005—0,015 (угол при вершине полного конуса около 2°). За величину $d_{кр}$ в этих опытах принимали диаметр, при котором детонация затухала (свидетель — алюминиевая пластинка). Полноценными считались опыты, в которых детонация прошла по рабочей части (определенной конусности) не менее 100 мм ($> 50 d_{кр}$).

Критический диаметр НГЛ, НГЦ и МН при $K = 0$, определялся ранее в работах [1—4], в данной работе уточнен экстраполяцией кривых

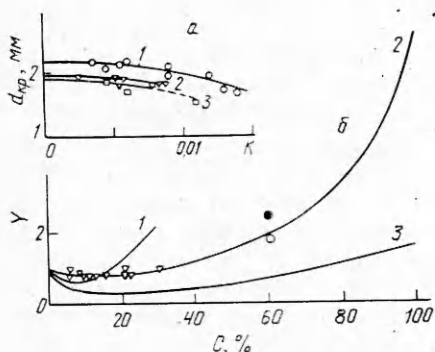


Рис. 1. Влияние конусности на $d_{кр}$ нитроэфиров (а) и добавок на величину Y (б).

а) 1 — НГЛ, 2 — НГЦ, 3 — МН; б) 1 — ПН, 2 — ДГДН: ∇ — в капиллярах, \bullet , \circ — в цилиндрических трубках (детонация и отказ), 3 — аллилниитрат (без точек).

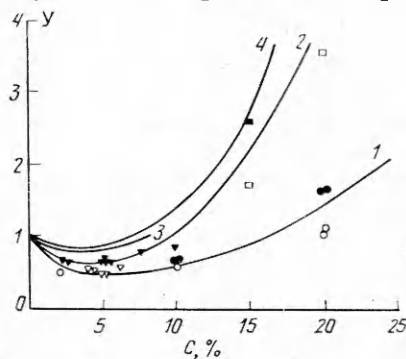


Рис. 2. Влияние добавок на величину Y .

1 — аллиловый спирт: кривая — расчет по формуле (1), \bullet , \circ — опыты в цилиндрических зарядах (детонация и отказ), ∇ — опыты в конических капиллярах; 2 — ацетон: ∇ — опыты в капиллярах, \bullet , \square — опыты [1] в цилиндрических трубках (детонация и отказ); 3 — метанол; 4 — диэтиловый эфир.

$d_{кр}(K)$ на $K = 0$. Значение $d_{кр}^0(0)$, соответственно, 2,4; 1,9; 1,85. Кривые $d_{кр}(K)$ на рис. 1 использовались и для учета эффекта «прогона» детонации, обнаруженного в работе [5]. Значения $d_{кр}$ для растворов на основе НГЛ относили к $d_{кр}$ для чистого НГЛ при том же значении K . Полученная величина $d_{кр}/d_{кр}^0 = Y$ приведена на рис. 1 и 2. Хорошо видно, что «инертные» добавки — невзрывчатые органические соединения без кратных связей с большой по модулю отрицательной энтальпией образования (ацетон, метанол, диэтиловый эфир) — совсем не инертны: при добавлении к нитрогликолю в количестве до ~5% они заметно снижают $d_{кр}$. Наиболее сильным действием из этих трех веществ (см. рис. 2) обладает ацетон: при добавлении 3% ацетона $d_{кр}$ уменьшается в ~1,5 раза ($Y_{min} = 0,6$). Несколько слабее действует метанол ($Y_{min} = 0,75$). Еще слабее (в соответствии с результатом, полученным ранее при больших содержаниях этого разбавителя [3]) влияет на НГЛ диэтиловый эфир ($Y_{min} = 0,85$).

Соединения химически более активные — глицидол ($CH_2OCH_2CH_2OH$), аллиловый спирт ($CH_2=CH-CH_2OH$) — реагируют в детонационной волне более энергично — снижают $d_{кр}$ сильнее, чем ацетон, а заметное торможение реакции (рост $d_{кр}$) требует большей концентрации добавки. После прохождения минимума кривой $d_{кр}(C_{доб})$ для достижения $d_{кр} = d_{кр}^0$ требуется 18% глицидола и более 16% аллилового спирта (см. рис. 2).

Следует заметить, что рассматриваемые соединения, очевидно, не катализаторы, а реагенты: минимум достигается при значительном (до 5%) содержании добавки (C_{min}) и оно тем больше, чем меньше Y_{min} .

Эффективными добавками к нитрогликолю являются и нитроэфиры, кислородный баланс которых меньше, чем НГЛ (см. рис. 1). При добавлении к НГЛ небольшого количества пропилнитрата $d_{кр}$ снижается так же, как при введении ацетона (см. рис. 1): $Y_{min} = 0,6$, $C_{min} = 3\%$. При дальнейшем увеличении содержания ПН $d_{кр}$ растет, хотя, естественно, более медленно, чем при разбавлении ацетоном, достигая значения, равного $d_{кр}^0$ лишь при введении 20% ПН. Дальнейший рост $d_{кр}$ идет прогрессивно: критический диаметр детонации самого ПН, вероятно, не менее 50—100 мм. ДГДН в малых количествах (см. рис. 2) снижает $d_{кр}$ НГЛ слабее, чем ПН. При увеличении содержания ДГДН $d_{кр}$ однако растет медленнее — кривые пересекаются: чистый ДГДН имеет $d_{кр} = 16$ мм [4]. Опять наиболее эффективной добавкой оказывается нитроэфир с двойной связью — аллилнитрат ($CH_2=CH-CH_2ONO_2$) ($Y_{min} = 0,4$). Отметим, что на участке падения $d_{кр}$ совпадают друг с другом; с одной стороны, кривые для ацетона и пропилнитрата, а с другой, для аллилового спирта и аллилнитрата. Снижается $d_{кр}$ нитрогликоля и при добавлении тротила (3—5%).

Хлороформ и бромформ также дают с НГЛ кривые с минимумом, но (в отличие от ацетона или пропилнитрата) минимум этот плоский ($C_{min} \approx 10-40\%$; $Y_{min} = 0,7$). При увеличении содержания добавки и $Y > 1$ зависимость $d_{кр}(C)$, полученная в данной работе, сливается с полученной ранее [1].

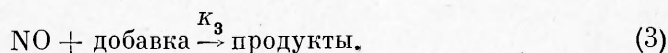
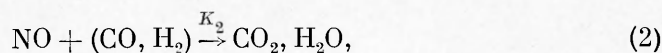
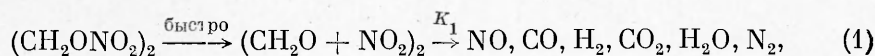
НГЦ с ацетоном дает почти такую же зависимость $d_{кр}(C)$, как и нитрогликоль (с учетом того, что $d_{кр}$ НГЦ (см. рис. 2) немного ниже, чем $d_{кр}$ НГЛ). Напротив, $d_{кр}$ метилнитрата при добавлении хлороформа и бромформа никакого уменьшения не претерпевает. Для этого вещества значения Y в тонкостенных конических капиллярах совпадают с полученными ранее [2] в цилиндрических стеклянных трубках. Результаты опытов с добавлением к МН ацетона менее определены: если снижение $d_{кр}$ и имеется, оно гораздо меньше, чем при добавлении ацетона к НГЛ. Аллиловый спирт и аллилнитрат снижают $d_{кр}$ метилнитрата на минимуме в 1,5 раза.

Переходя к обсуждению результатов, следует сразу же заметить, что применение метода тонкостенных конических капилляров делает результаты опытов по влиянию добавок на $d_{кр}$ нитроэфиров в количественном

отношении не вполне определенными. Известно, что и в цилиндрических трубках «прогон» детонации перед затуханием для разных соединений и смесей различен. Очевидно, добавки по-разному влияют на возможность и устойчивость распространения детонации. Можно полагать, что сравнение критических диаметров в конических и цилиндрических зарядах позволит оценить соотношение между устойчивостью и возможностью распространения детонации.

Однако, наличие минимума на кривых $Y(C)$ несомненно, и объяснение его состоит в следующем. Нитроэфир с кислородным балансом, равным нулю или близким к нему (НГЛ, НГЦ), в детонационной волне разлагаются вначале с образованием окислов азота и органических веществ, в основном, видимо, формальдегида. Затем идут реакции с окислами азота органических веществ, а затем водорода и окиси углерода, образовавшихся на первых стадиях окисления. Скорости окисления СО и H_2 малы, и при добавлении легкоокисляющихся органических веществ общая скорость тепловыделения может возрастать, несмотря на снижение за счет разбавления адиабатической теплоты взрыва. Разумеется, при значительном разбавлении падение теплоты взрыва приводит в конечном итоге к прогрессивному росту $d_{кр}$.

Кинетическая схема на примере НГЛ в общих чертах состоит в следующем:



Выражая скорость реакции через концентрации исходных веществ, получим

$$\begin{aligned} W &= K_1[CH_2O][NO_2] + K_2[CO][NO] + K_3[C_{доб}][NO] = \\ &= 4K_1[НГЛ]^2 + K_2[НГЛ]^2 + K_3[C_{доб}][НГЛ] = \\ &= 4K_1[НГЛ]^2 \{1 + K_2/4K_1 + K_3[C_{доб}]/4K_1[НГЛ]\}. \end{aligned}$$

Скорость реакции в отсутствие добавки

$$W_0 = 4K_1^0[НГЛ_0]^2 (1 + K_2^0/4K_1^0).$$

На пределе распространения детонации выполняется соотношение

$$Y = d_{кр}/d_{кр}^0 = W_0/W_{кр}.$$

Обозначим

$$x = [доб]/[НГЛ], \quad A = [НГЛ]/[НГЛ_0].$$

После преобразований получим

$$Y^{-1} = e^{-a\Delta T} A^2 (1 + bxe^{a_1\Delta T}). \quad (I)$$

Здесь

$$a = \frac{E_1}{RT_*^2}; \quad a_1 = \frac{E_2 - E_2^0}{RT_*^2}; \quad b = \frac{Z_3}{4Z_1(1 + K_2^0/4K_1^0)};$$

E_i, Z_i — энергии активации и предэкспоненты реакций (1) — (3); K_1^0 и K_2^0 — константы скорости реакции (1) и (2) при детонации НГЛ без добавок; T_* — температура, определяющая скорость реакции при детонации НГЛ без добавок, $T = T_* - \Delta T$ — температура реакции при детонации раствора.

В данной работе температура в зоне реакции рассчитывалась аналогично работе [2]. При этом $\Delta T \sim C_{доб}$, коэффициент пропорциональности зависит от теплоемкости продуктов.

Кривая I на рис. 1, a для смеси НГЛ с аллиловым спиртом проведена по формуле (I) при $a = 2 \cdot 10^{-3} K^{-1}$; $a_1 = 0,4 \cdot 10^{-3} K^{-1}$; $b = 29$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Апин, Н. Ф. Велина.— В кн.: Взрывное дело, № 63/20. М.: Недра, 1967.
2. Б. Н. Кондриков, В. М. Райкова, ФГВ, 1977, 13, 1, 55.
3. Г. Д. Козак, Б. Н. Кондриков, А. В. Старшинов и др.— В кн.: Детонация. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980.
4. Г. Д. Козак, Б. Н. Кондриков, А. В. Старшинов.— В кн.: Химическая физика конденсированных систем. Вып. 104. М.: изд. МХТИ, 1979.
5. Л. Н. Азбукина, А. Ф. Беляев.— В кн.: Физика взрыва/Под ред. М. А. Садовского, А. Ф. Беляева. № 3. М.: Изд-во АН СССР, 1955.

УДК 662.215.4

ЗАЖИГАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕКСОГЕНА ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ ПРИЛЕГАЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ ПОЛОСТИ

В. С. Соловьев, В. В. Лазарев, С. Г. Андреев

(Москва)

Закономерности зажигания зарядов ВВ за счет теплопередачи от разогретого при достаточно быстром сжатии газа изучены в основном при реализации компрессионного сжатия газа, в атмосферу которого помещен исследуемый образец, или при ударно-волновом воздействии на заряд, содержащий газ в межкристаллических порах. В промежуточном диапазоне нагрузок, характеризуемом амплитудой $0,2 \div 0,8$ ГПа и временем действия $50 \div 100$ мкс, работы до последнего времени практически не велись, что связано с трудностью получения длительного контролируемого профиля давления. Имеющиеся экспериментальные данные [1], относящиеся к указанному диапазону, получены с помощью модернизированных копровых методик, в которых время сжатия сформированной в заряде газовой полости превышает время ее тепловой релаксации, в результате чего дополнительным определяющим фактором является теплопередача от разогретого газа к ВВ в процессе сжатия газовой полости.

В настоящей работе сообщаются результаты, полученные с помощью взрывного нагружения сжимаемой газовой полости, прилегающей к поверхности исследуемого заряда ВВ. Нагружающий импульс создавался при инициировании «уходящей» детонационной волны в низкоплотном заряде смеси гексогена с минорой (рис. 1). При этом на сжимаемую среду, расположенную под нагружающим зарядом, воздействует ударно-волновой импульс, близкий к прямоугольному, характеристики которого (давление нагружения p и время действия давления) задаются плотностью нагружающего заряда и его высотой [2].

В качестве модельного вещества использовался кристаллический гексоген, поведение которого по типу порогового датчика зажигания (реакция в образце не возникает либо образец полностью сгорает) позволяет однозначно определять конечный исход нагружения. Кристаллы гексогена шлифовали до получения плоской грани с длиной ребра не менее 6 мм, помещали в алюминиевое кольцо и заливали эпоксидным компаундом. Для формирования сжимаемой полости заданных размеров к поверхности кристалла герметично крепили фторопластовую кольцевую шайбу толщиной h . Сжатие газа производилось за счет вдавливания в полость под действием давления нагружения прокладки, отпрессованной из смеси поваренной соли с парафином. Толщина прокладки, равная 20 мм, обеспечивала затухание ударной волны, возникающей при детонации инициатора нагружающего заряда, до параметров нагружения от основного заряда и исключала тепловое воздействие продуктов детонации на исследуемый образец. Высоту столба балласта, изготовленного из того же материала, что и прокладка, выбирали из условия прихода волны разгрузки с тыльной стороны образца не раньше времени окончания действия давления.

Для расширения диапазона температуры, реализуемой при сжатии газа, были выбраны аргон и пропан, обладающие отличными от воздуха