

УДК 534.222.2

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛН В НИТРОМЕТАНЕ И ФИФО

А. В. Уткин^{1,2}, В. М. Мочалова^{1,2}, С. И. Торуннов¹, С. А. Колдунов¹¹Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка²Томский государственный университет, 634050 Томск, utkin@icp.ac.ru

С использованием лазерного интерферометра VISAR и скоростного фоторегистратора СФР проведено экспериментальное исследование устойчивости детонационных волн в нитрометане и ФИФО. Показано, что связь между различными видами неустойчивости детонационного фронта в жидких взрывчатых веществах не является строго детерминированной. Возможно как существование волн срыва реакции при устойчивом фронте детонации (нет ячеистой структуры), так и их отсутствие при неустойчивом детонационном фронте.

Ключевые слова: детонация, неустойчивость детонационного фронта, волны срыва реакции, пульсации детонационного фронта, нитрометан, ФИФО, смесь нитрометан/диэтилентриамин.

DOI 10.15372/FGV20150412

ВВЕДЕНИЕ

В жидких взрывчатых веществах (ВВ) детонационные волны распространяются как в стационарном, так и в неустойчивом, пульсирующем режиме [1–3]. Реализация того или иного характера течения определяется в первую очередь кинетикой химической реакции. При этом следует различать потерю устойчивости одномерного течения, реализующегося в отсутствие влияния границ, и неустойчивость на краю заряда. Наиболее детально исследована неустойчивость первого типа. При ее изучении обычно рассматривается простейшая структура детонационной волны, в которой исходное ВВ не реагирует за ударным скачком в течение времени, равного периоду индукции, а затем мгновенно переходит в конечное состояние [1, 4, 5]. Такое течение неустойчиво по отношению к малым поперечным возмущениям, если отношение энергии активации к температуре за ударным скачком превышает критическое значение. При этом характерная длина волны возмущений пропорциональна ширине зоны химической реакции. Следствием данного вида неустойчивости является формирование ячеистой структуры детонационного фронта.

В меньшей степени исследована неустойчивость неоднородного течения, возникающего

в детонационной волне на краю заряда. Наиболее значительный вклад в исследование этого явления внесли классические работы А. Н. Дремина с соавторами (см., например, монографию [6]). Квазипериодический процесс, включающий в себя прекращение реакции, вызванное волнами разрежения, накопление нереагирующего слоя вещества и его последующую вспышку, наблюдается при распространении детонации в оболочке, сжимаемость которой больше сжимаемости ВВ, а также при переходе волны из жесткой оболочки в объем большего диаметра. Прекращение реакции на краю заряда было названо авторами [6] волной срыва реакции. Существование волны срыва реакции принципиально меняет физическую природу критического диаметра. В этом случае, как показано в [6], критический диаметр определяется периодом индукции теплового взрыва на краю заряда, а не временем реакции в детонационной волне, как это имеет место в устойчивых детонационных волнах [7].

Оба вида неустойчивости обусловлены одними и теми же причинами: взаимным влиянием динамики течения и скорости химической реакции друг на друга. Поэтому может показаться естественным, что либо детонационный фронт должен быть устойчивым, либо ячеистая структура и волны срыва реакции должны проявляться одновременно. Многочисленные исследования различных жидких ВВ, казалось бы, подтверждают этот факт. Не менее очевидно, однако, и то, что течения в центре и на краю заряда существенно различаются и

Работа выполнена при поддержке Росатома (государственный контракт Н.4х.44.90.13.1112 от 20.05.2013).

© Уткин А. В., Мочалова В. М., Торуннов С. И., Колдунов С. А., 2015.

условия потери устойчивости не обязаны выполняться вдоль всего фронта. Цель данной работы — доказать, что в действительности взаимосвязь этих двух видов неустойчивости не является строго детерминированной. Экспериментальные данные, полученные для конкретных жидких ВВ, допускают как существование волн срыва реакции при устойчивом фронте детонации (когда ячеистая структура отсутствует), так и отсутствие этих волн при неустойчивом детонационном фронте.

В качестве объектов исследования выбраны бис-(2-фтор-2,2-динитроэтил)-формаль (ФИФО, $C_5H_6N_4O_{10}F_2$) и нитрометан. Регистрация структуры детонационной волны осуществлялась интерферометром VISAR и скоростным фоторегистратором СФР.

ФИФО

Исследовалось жидкое ВВ ФИФО начальной плотностью 1.600 г/см^3 [8–10]. Схема экспериментов показана на рис. 1. Заряд ВВ был помещен в полипропиленовую оболочку, внутренний диаметр которой изменялся от 8 до 46 мм. Длина заряда 150 мм. Детонацию инициировали прессованным зарядом флегматизированного гексогена. Зондирующее излучение отражалось от алюминиевой фольги толщиной 7 мкм, расположенной между торцом заряда

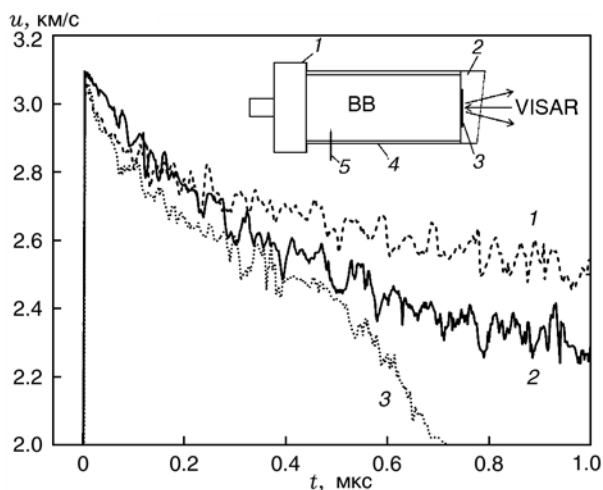


Рис. 1. Скорость границы ФИФО — вода при различных диаметрах полипропиленовой оболочки заряда:

1 — 46 мм, 2 — 14.5 мм, 3 — 8 мм; на врезке — схема эксперимента: 1 — заряд, 2 — окно, 3 — фольга (Al), 4 — оболочка заряда, 5 — ионизационный датчик

и прозрачным окном, в качестве которого использовалась вода. Регистрируемые профили скорости движения поверхности фольги, граничащей с водой, передают все детали профиля массовой скорости u в детонационной волне. Постоянная интерферометра равна 305 м/с , что позволяет определять скорость с погрешностью $\pm 10 \text{ м/с}$. Одновременно в каждом опыте с использованием ионизационного датчика измерялась скорость детонации D . Второй меткой времени являлся сигнал интерферометра, регистрирующий выход детонационной волны на границу с окном. Погрешность определения скорости детонации была не больше 1 %.

Измеренные профили скорости для ФИФО при различном диаметре d заряда приведены на рис. 1. Зависимость $u(t)$ хорошо воспроизводится от опыта к опыту и для зарядов сопоставимых диаметров совпадает с результатами работы [10]. Наиболее яркой особенностью полученных зависимостей являются сильные осцилляции скорости как в зоне химической реакции, так и в волне разгрузки, с характерной амплитудой $\approx 50 \text{ м/с}$. Отчетливо выраженный период колебаний отсутствует, но порядок величины составляет примерно 50 нс. Это означает, что детонационный фронт неустойчив и размер неоднородностей сопоставим с толщиной фольги, т. е. порядка 10 мкм. Причем характер неустойчивости никак не связан с влиянием границы заряда, что подтверждается неизменностью качественного вида профилей скорости при изменении диаметра более чем в пять раз (см. рис. 1). Таким образом, в случае ФИФО реализуется ячеистая структура детонационного фронта. Следует отметить, что обнаружение неустойчивости оказалось достаточно неожиданным, поскольку в мощных жидких ВВ, каким является ФИФО, детонацию принято считать устойчивой.

Несмотря на осциллирующий характер зависимостей, представленных на рис. 1, осредненные профили скорости соответствуют классической модели детонации: после ударного скачка наблюдается спад скорости с формированием химпика в зоне реакции. Причем переход от зоны реакции к волне разгрузки происходит плавно, что осложняет определение положения точки Чепмена — Жуге. Однако сопоставление профилей скорости, полученных при различных диаметрах зарядов, позволяет определить эту точку с удовлетворительной точностью, если условия проведения эксперимен-

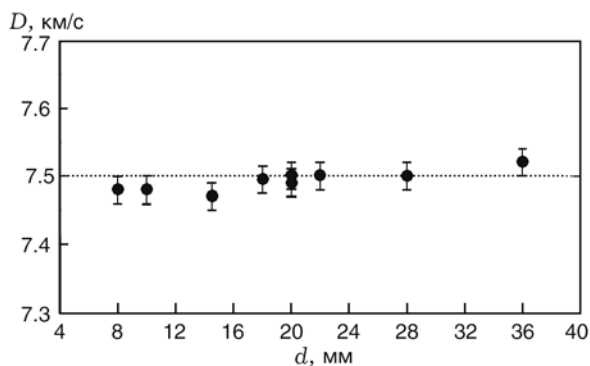


Рис. 2. Зависимость скорости детонации ФИФО от диаметра заряда

тов обеспечивают неизменность течения в зоне реакции. В данном случае этот метод применим, поскольку скорость детонации в пределах погрешности измерений остается практически постоянной при уменьшении диаметра заряда (рис. 2), критическое значение которого меньше 8 мм. Сравнение профилей 1 и 2 на рис. 1, которым соответствуют диаметры заряда 46 и 14.5 мм, показывает, что они близки при $t < 0.3$ мкс и лишь затем начинают заметно расходиться. Полученные результаты согласуются с данными работы [10], в которой время реакции было определено как 350 ± 50 нс, а давление и массовая скорость в точке Чепмена — Жуге равнялись 23.9 ± 0.5 ГПа и 1.98 ± 0.05 км/с соответственно. При анализе профиля 3 на рис. 1 необходимо учитывать, что из-за малого диаметра заряда (8 мм) реальное распределение параметров в детонационной волне регистрируется лишь в течение первых примерно 0.5 мкс. Затем в центральную часть, с которой снимается информация, приходит волна от боковой поверхности заряда, граничащей с водяным окном, чем и объясняется резкое уменьшение скорости при $t > 0.5$ мкс.

Согласно общепринятым представлениям, наряду с неустойчивостью детонационного фронта в ФИФО должны наблюдаться волны срыва реакции. Для исследования этого явления были проведены эксперименты по схеме, представленной на рис. 3. ВВ помещали в стеклянную трубку (3) внутреннего диаметра 11 мм с толщиной стенки 1 мм. При выходе детонации в трубу большего диаметра (5) детонация должна затухать, если диаметр трубы 3 меньше критического диаметра без оболочки, в противном случае детонация распространится

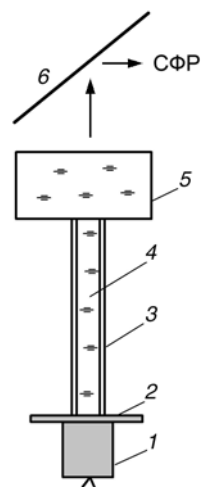


Рис. 3. Схема эксперимента по регистрации свечения детонационного фронта в ФИФО при выходе из трубы в объем:

1 — инициирующий заряд ВВ, 2 — экран из ПММА, 3 — стеклянная трубка внутреннего диаметра 11 мм, 4 — ФИФО, 5 — объем, 6 — зеркало

на весь объем трубы 5 [6]. Причем вид границы, разделяющей детонационную волну и не реагирующее ВВ, зависит от отсутствия или наличия волн срыва реакции: в первом случае граница детонационного фронта гладкая, во втором — зигзагообразная [6]. Процесс перехода детонации из трубы в объем регистрировался

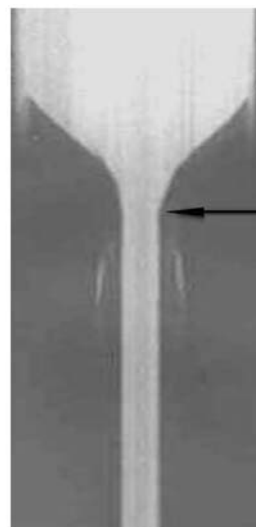


Рис. 4. Торцевая развертка свечения детонационного фронта в ФИФО в эксперименте, схема которого показана на рис. 3:

стрелкой указан момент выхода детонации из трубы в объем

скоростной камерой СФР, работающей в режиме щелевой развертки.

Результат эксперимента представлен на рис. 4. При выходе в трубу большего диаметра детонация заполняет весь объем. Во-первых, это означает, что внутренний диаметр трубы (11 мм) превышает критический диаметр детонации ФИФО. Во-вторых, это свидетельствует о том, что граница распространения детонационной волны гладкая, без каких-либо признаков существования волн срыва реакции. ФИФО, таким образом, является примером жидкого ВВ, в котором при отчетливо выраженной ячеистой структуре фронта отсутствуют волны срыва реакции на краю заряда. Возможные причины существования столь непривычного характера течения рассматриваются при обсуждении результатов.

НИТРОМЕТАН

Нитрометан является одним из наиболее исследованных жидких ВВ. Считается, что детонационный фронт в нем неустойчив. Однако убедительно доказано существование ячеистого детонационного фронта только для смесей нитрометана с инертными растворителями [6]. Неустойчивость чистого нитрометана явно не наблюдалась. Вывод о его неустойчивости [6] сделан лишь на основании интерпретации опытов по регистрации отражения света от детонационного фронта, а в данной работе, продолжающей исследования [11], предпринята попытка доказать устойчивость детонационных волн в нитрометане.

Эксперименты были проведены в той же постановке, что и с ФИФО. Использовался нитрометан начальной плотностью 1.14 г/см^3 . На рис. 5 приведены результаты экспериментов с зарядами различных диаметров. Линией 1 показан профиль скорости, полученный при диаметре заряда 36 мм. После ударного скачка регистрируется резкий спад скорости, обусловленный формированием хемпики в зоне реакции, плавно переходящий в волну разгрузки. Видно, что зависимость скорости от времени является гладкой, без каких-либо осцилляций, которые можно было бы связать с неустойчивостью течения. Это означает, что детонационный фронт в нитрометане либо устойчив, либо амплитуда возмущений значительно меньше толщины фольги, порядка 1 мкм. Последнее предположение согласуется с интерпретацией

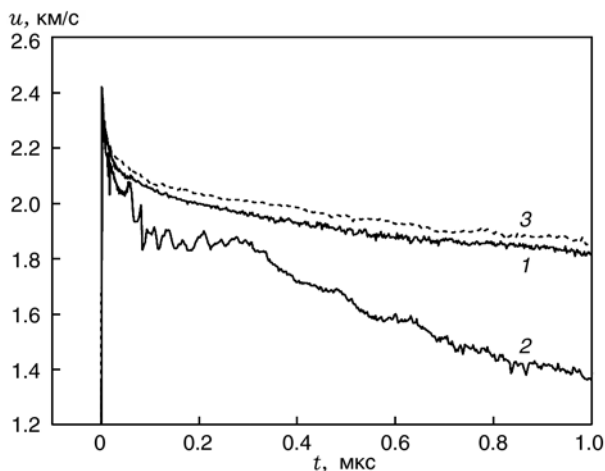


Рис. 5. Скорость границы нитрометан — вода при различных диаметрах полипропиленовой оболочки заряда:

1 — 36 мм, 2 — 20 мм, 3 — 36 мм для смеси нитрометан/ДЭТА 0.995/0.005

опытов по регистрации отражения света от детонационного фронта [6], но против него существует ряд аргументов, основным из которых является тот факт, что отсутствие отражения света от фронта волны не служит однозначным доказательством его неустойчивости. К аналогичному эффекту может привести, например, резкое увеличение концентрации активных частиц, спектр поглощения которых пересекается со спектром зондирующего излучения. Подробнее возможность реализации именно этого механизма рассматривается при обсуждении результатов. Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что в нитрометане детонационный фронт гладкий, т. е. ячеистая структура отсутствует.

На рис. 5 приведен также профиль скорости (2), полученный при диаметре заряда 20 мм. Массовая скорость снижается как в зоне реакции, так и в волне разгрузки, причем на профиле скорости появляются заметные осцилляции, что обусловлено близостью диаметра 20 мм к критическому. Осцилляции вызваны не потерей устойчивости фронта, приводящей к формированию ячеистой структуры, а приближением к центру заряда волн срыва реакции. Факт существования в нитрометане этого вида неустойчивости доказан экспериментально [6]. В данной работе волны срыва реакции наблюдались по схеме, аналогичной показанной на рис. 3, но без объема большого диаметра

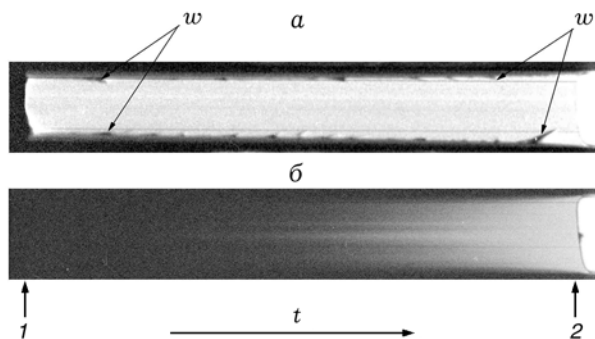


Рис. 6. Торцевая развертка свечения фронта детонационной волны в нитрометане (а) и смеси нитрометан/ДЭТА 99.5/0.5 (б):

внутренний диаметр полипропиленовой оболочки 28 мм; стрелками 1 и 2 указаны соответственно моменты инициирования детонации и выхода волны на свободный торец заряда

ра (5). В режиме целевой развертки регистрировалось распространение детонационной волны в нитрометане, который находился в полипропиленовой оболочке внутреннего диаметра 28 мм и длиной 150 мм. Полученная торцевая фоторазвертка процесса показана на рис. 6, а. Видно, что граница заряда не является гладкой, волны срыва реакции (некоторые из них указаны стрелками w) регулярно зарождаются на боковой поверхности и распространяются к центру на глубину, достигающую половины радиуса (≈ 7 мм). При уменьшении диаметра заряда это расстояние может лишь увеличиваться, что и приводит к возмущению течения в центральной части заряда. Именно это явление вызывает осцилляции на профиле скорости 2 на рис. 5. Нитрометан, таким образом, можно рассматривать как жидкое ВВ, в котором неустойчивость проявляется в виде волн срыва реакции на краю заряда, тогда как детонационный фронт в центральной части остается устойчивым.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты показывают как существование волн срыва реакции при устойчивом фронте детонации (нет ячеистой структуры), так и их отсутствие при неустойчивом детонационном фронте. Неустойчивость первого типа представляется достаточно очевидной, поскольку давление и температура на краю заряда ниже, чем в центре. Это может привести к тому, что при определенной кинетике разложения ВВ детонационный фронт в централь-

ной части заряда устойчив, а на краю нет, в результате возникают волны срыва реакции. Именно это явление наблюдается в нитрометане. Предположение о формировании в нем ячеистой структуры с характерным размером неоднородностей порядка 1 мкм основано, как отмечалось выше, на интерпретации опытов по отражению света от детонационного фронта [6]. Но в данном случае отсутствие отраженного света связано, скорее всего, с образованием промежуточных продуктов реакции нитрометана во фронте ударной волны, которые поглощают излучение.

Действительно, реакция разложения нитрометана является автокаталитической, ее скорость возрастает с увеличением концентрации промежуточных активных частиц. Однозначного доказательства конкретного пути протекания реакции нитрометана в условиях детонации нет, хотя рассматривается достаточно много гипотез [12, 13]. Тем не менее можно утверждать, что их пороговая концентрация, после которой реакция резко ускоряется, достигается непосредственно в ударном скачке. Об этом свидетельствует, в частности, характер зависимости массовой скорости от времени. На рис. 5 (кривая 1) видно, что максимальный градиент скорости, а значит, и максимальная скорость реакции реализуются непосредственно за ударным скачком. Следовательно, образование активированных комплексов произошло непосредственно во фронте ударной волны. Причем экспериментально показано, что начало химической реакции в нитрометане при давлении 17 ГПа приводит к полному поглощению света в видимой части спектра [13].

Определяющее влияние активированных комплексов на кинетику разложения и оптические свойства нитрометана при детонации подтверждают результаты экспериментов по исследованию влияния малых добавок аминов, в частности диэтилентриамина $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{NH}$, ДЭТА, на детонационные свойства нитрометана. Особенно ярко это проявляется в уменьшении критического диаметра [14, 15] и давления инициирования детонации [16], в изменении структуры зоны реакции [17].

Такое влияние ДЭТА обусловлено тем, что при малых концентрациях аминов активные частицы, определяющие первую стадию автокаталитической реакции разложения нитрометана [13], образуются уже в начальном состоянии смеси. При этом существенно меня-

ются оптические свойства раствора нитрометан/ДЭТА, что наиболее очевидно при регистрации свечения детонационного фронта. На рис. 6,б показана торцевая фоторазвертка процесса распространения детонационной волны в смеси нитрометан/ДЭТА 99.5/0.5, полученная в той же постановке, что и в чистом нитрометане (см. рис. 6,а). Яркое свечение детонационного фронта в чистом нитрометане продолжается в течение всего времени регистрации, начиная с момента инициирования детонации. Наличие толстого слоя нереагирующего нитрометана (превышающего в начальный момент 10 см) не вызывает заметного поглощения излучения, что объясняется отсутствием активных частиц в исходном ВВ. Их появление во фронте ударной волны приводит, вероятно, к частичному поглощению излучения, доля которого, однако, остается постоянной и не оказывает воздействия на интенсивность свечения по мере распространения детонационной волны.

Принципиально иная картина наблюдается в смеси нитрометан/ДЭТА (см. рис. 6,б). Наличие активных частиц в исходном ВВ приводит к тому, что они практически полностью поглощают излучение детонационного фронта, и только когда до выхода из трубы остается слой ВВ менее 5 см, появляется слабое свечение, интенсивность которого возрастает по мере приближения к свободному торцу заряда. Столь сильное влияние активных частиц на оптические свойства смеси дает основание считать, что отражающие свойства детонационного фронта в чистом нитрометане могут заметно снижаться из-за зарождения в нем активных частиц. Поскольку спектр поглощения этих активированных комплексов, как и спектр зондирующего излучения, лежит в видимой части спектра, то именно это, а не ячеистая структура фронта приводит, скорее всего, к падению интенсивности отраженного света. Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что детонационный фронт в нитрометане устойчив.

Следует отметить также, что волны срыва реакции на боковой поверхности границы заряда в смеси нитрометан/ДЭТА отсутствуют (рис. 6,б). Это является следствием резкого увеличения скорости химической реакции за счет добавления ДЭТА. Кроме того, представленный на рис. 5 профиль массовой скорости z для смеси этого же состава является гладким, что свидетельствует и об отсутствии ячеистой

структуры фронта. Малые добавки ДЭТА делают, таким образом, детонационный фронт в нитрометане абсолютно устойчивым.

Второй вид неустойчивости детонационных волн, проявляющийся в отсутствии волн срыва реакции при наличии ячеистой структуры фронта, кажется невозможным. Однако именно такая структура волны наблюдается в ФИФО. Это явление находит объяснение, если допустить возможность реакции ВВ непосредственно во фронте волны сжатия. В отношении ФИФО такое предположение достаточно обосновано и подробно анализируется в работе [10]. Авторами [10] показано, что при добавлении в ФИФО менее 20 % инертного разбавителя нитробензола детонационный фронт стабилизируется, что проявляется в исчезновении осцилляций на профилях скорости, тогда как следовало бы ожидать еще большего развития неустойчивости. Одновременно резко, примерно вдвое по сравнению с чистым ФИФО, увеличивается амплитуда химпика и возрастает градиент скорости в зоне реакции. Столь необычный характер изменения структуры зоны реакции обусловлен частичной реакцией ВВ непосредственно во фронте ударной волны. Причем в чистом ФИФО из-за высокой начальной скорости реакции доля разложения может быть достаточно высокой. При добавлении нитробензола начальная скорость реакции, а следовательно, и количество прореагировавшего во фронте ВВ уменьшаются, и быстрая стадия реакции перемещается в химпик.

Снижение давления и температуры при приближении к краю заряда приводит в данном случае к тому же эффекту, что и разбавление ФИФО инертной добавкой: доля разложившегося ВВ во фронте ударной волны снижается, но скорость химической реакции за скачком может даже возрасти. В результате условия формирования волн срыва реакции не достигаются. Отметим также, что критерии потери устойчивости детонационного фронта, которая проявляется в виде ячеистой структуры, в этом случае не могут быть использованы, поскольку они получены без учета реакции во фронте [4, 5].

Таким образом, показано, что связь между различными видами неустойчивости детонационного фронта в жидких ВВ является неоднозначной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щелкин К. И., Трошин Я. К. Газодинамика горения. — М.: Изд-во АН СССР, 1963.
2. Войцеховский Б. В., Митрофанов В. В., Топчийн М. Е. Структура фронта детонации в газах. — Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1963.
3. Зверев И. Н., Смирнов Н. Н. Газодинамика горения. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.
4. Зайдель Р. М. Об устойчивости детонационных волн в газовых смесях // Докл. АН СССР. — 1961. — Т. 136, № 5. — С. 1142–1145.
5. Асланов С. К., Будзировский В. Н., Щелкин К. И. Исследование газодинамической устойчивости детонационной волны произвольного профиля // Докл. АН СССР. — 1968. — Т. 182, № 1. — С. 53–55.
6. Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С., Шведов К. К. Детонационные волны в конденсированных средах. — М.: Наука, 1970.
7. Харитон Ю. Б. О детонационной способности взрывчатых веществ // Вопросы теории взрывчатых веществ. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. — Кн. 1. — С. 7–28.
8. Энергетические конденсированные системы: краткий энцикл. словарь / под ред. Б. П. Жукова. — М.: Янус-К, 1999.
9. Finger M., Lee E., Helm F. H., Hayes B., Hornig H., McGuire R., Kahara M., Guidry M. The effect of elemental composition on the detonation behavior of explosives // Proc. Sixth Symp. (Intern.) on Detonation. — 1976. — P. 710–722.
10. Торунов С. И., Уткин А. В., Мочалова В. М., Гаранин В. А. Параметры стационарных детонационных волн в растворе ФИФО/нитробензол // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 5. — С. 119–123.
11. Уткин А. В., Мочалова В. М., Гаранин В. А. Исследование структуры детонационных волн в нитрометане и смеси нитрометан/метанол // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 3. — С. 115–121.
12. Engelke R., Earl W. L., Rohlffing C. M. Production of nitromethane aci ion by UV irradiation: Its effect on detonation sensitivity // J. Phys. Chem. — 1986. — V. 90. — P. 545–547.
13. Gruzdkov Yu. A., Gupta Y. M. Mechanism of amine sensitization in shock nitromethane // J. Phys. Chem. A. — 1998. — V. 102, № 13. — P. 2322–2331.
14. Кондриков Б. Н., Козак Г. Д., Райкова В. М., Старшинов А. В. О детонации нитрометана // Докл. АН СССР. — 1977. — Т. 233, № 3. — С. 402–405.
15. Engelke R. Effect of a chemical inhomogeneity on steady-state detonation velocity // Phys. Fluids. — 1980. — V. 23. — P. 785–880.
16. Sheffield S. F., Dattelbaum D. M., Engelke R., Alcon R. A., Crouzet B., Robbins D. L., Stahl D. B., Gustavsen R. L. Homogeneous shock initiation process in neat and chemically sensitized nitromethane // Proc. 13th Intern. Detonation Symp. — 2006. — P. 401–407.
17. Уткин А. В., Мочалова В. М., Логвиненко А. А. Влияние диэтилентриаминна на структуру детонационных волн в нитрометане // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 4. — С. 107–113.

*Поступила в редакцию 3/III 2014 г.,
в окончательном варианте — 1/IV 2014 г.*