

ДЕТОНАЦИЯ ЖИДКОЙ АЗОТИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Р. Х. Курбаналина, Е. А. Пацков, Л. Н. Стесик, Г. С. Яковлева
(Москва)

Приводятся результаты экспериментального определения характеристик детонационной волны: скорости D_0 , давления P и температуры T детонации жидкой азотистоводородной кислоты HN_3 , а также скорости детонации D ее водных растворов. Из-за чрезвычайной взрывчатости практическое применение HN_3 почти исключается, однако она привлекает внимание исследователей как одна из модельных систем для проверки теоретических расчетов в области высоких давлений и температур. Большая опасность в обращении с жидкой HN_3 и ее растворами задерживала изучение их детонации. Некоторые данные об измерении скорости детонации ряда водных растворов HN_3 имеются в работе [1]. Несмотря на недостоверность абсолютных значений величин скоростей детонации в работе [1], из их рассмотрения можно заключить о способности водных растворов HN_3 к детонации с дискретными скоростями: с высокой (нормальной) и с самыми разными низкорегимными скоростями. Это явление подтвердилось в экспериментах, которые описываются ниже. Предварительно в работе [2] было сообщено о скорости детонации жидкой HN_3 . В данной работе проверена чистота используемой HN_3 , уточнена величина скорости детонации жидкой HN_3 , определены величины скоростей детонации ряда водных растворов в интервале концентраций HN_3 от 100 до 54%. Установлено, что нормальная скорость детонации водных растворов HN_3 связана со скоростью детонации D_0 чистой HN_3 и ее концентрацией α в растворе выражением $D \approx D_0 \sqrt{\alpha}$ лишь в грубом приближении. Истинные значения D всегда больше $D_0 \sqrt{\alpha}$, и это расхождение растет по мере уменьшения α .

Величина давления детонации HN_3 в точке Чепмена — Жуге, измеренная по методу откола, равна 166 кбар; показатель изэнтропы равен 2.89.

Измерение температуры детонации жидкой HN_3 проведено яркостным и цветовым методом. При этом установлено, что значения яркостной и цветовой температур для HN_3 совпадают, следовательно, излучение детонации HN_3 планковское; температура детонации HN_3 равна 4700° К.

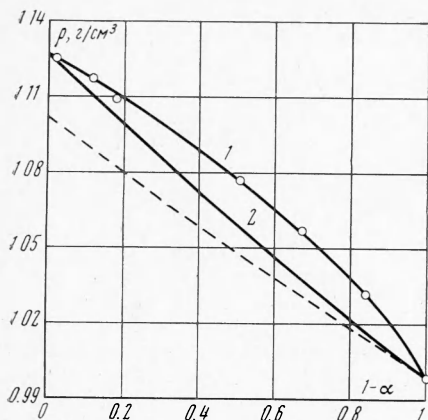
В работе приводятся также результаты расчетов параметров детонационной волны и состава продуктов взрыва для смесей HN_3 и воды разной концентрации для плотности 0.01 г/см³ с использованием уравнения состояния идеального газа.

Как и ранее [2], HN_3 для экспериментов получалась действием на сухой азид натрия NaN_3 75%-ной ортофосфорной кислотой H_3PO_4 с последующей отгонкой на водяной бане при температуре 50—60° С и конденсацией в холодильнике Либиха. Приемник конденсата, являющийся одновременно и оболочкой заряда, заранее укреплялся на специальной стойке в поле зрения записывающего прибора. При определении скорости детонации записывающим прибором служил скоростной фоторегистр, при определении температуры — оптическая часть фотоумножителя и спектрограф, расположенные в предкамерном помещении. Вследствие высокой взрывоопасности HN_3 и ее концентрированных водных растворов управление процессом получения и испытания их осуществлялось дистанционно. Установка для получения HN_3 в соответствующий момент откатывалась на передвижном реакционном столе. При исследовании растворов необходимое количество воды вносилось в приемник заранее. В работе [2] не была определена степень чистоты использовавшейся HN_3 , хотя можно было предположить, что содержание примесей в ней невелико. В связи с этим одним из вопросов данного исследования было определение степени чистоты жидкой HN_3 и более точное измерение скорости ее детонации. Для анализа порция конденсата HN_3 собиралась в избыток 0.5 N раствора NaOH . После нейтрализации избытка щелочи уксусной кислотой количество ионов N_3^- определялось argentометрическим титрованием [3]. Установлено, что содержание HN_3 в конденсате составляет 98.5±1.5%. Примеси в количестве 1.5—3.0% состоят из воды и следов соединений, являющихся, по-видимому, продуктами воздействия HN_3 на стенки аппаратуры. Анализ состава примеси не производился.

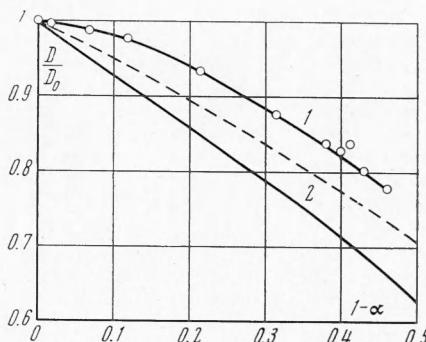
Получение более чистой HN_3 производилось двукратной перегонкой через дефлегматор с промежуточным осушением конденсата сульфатом магния или хлористым кальцием. Температура бани при вторичной перегонке была 50° С. Содержание примесей в HN_3 в этом случае не превышало 0.2%. Такой конденсат был использован для уточнения величины скорости детонации в стеклянных трубках диаметром 10 мм, толщиной стенок 0.8—1.2 мм. Высота столбика HN_3 в трубке составляла не менее 150 мм. Температура помещения, в котором производились получение и испытания HN_3 , была равна 17±1° С. Среднее значение скорости детонации жидкой HN_3 , полученное из шести опытов, оказалось равным 7570 ± 20 м/сек. Это значение на 30 м/сек превышает полученное ранее [2], что не выходит за пределы средней ошибки измерения скорости.

В дальнейших исследованиях были определены плотность и скорость детонации водных растворов HN_3 . Плотность определялась пикнометрическим методом. На фиг. 1,

где ρ — плотность $г/см^3$, $(1 - \alpha)$ — весовая доля воды в растворе HN_3 , кривая 1 построена по экспериментальным точкам, прямая 2 построена для случая выполнения правила аддитивности объемов при смешении HN_3 с водой, пунктирная прямая построена при том же предположении аддитивности объемов, но значение плотности HN_3 взято из работы [4]. Из хода кривой 1 видно, что растворение HN_3 в воде сопровождается уменьшением объема. Экстраполяция кривой 1 до пересечения с осью ординат показывает, что плотность чистой HN_3 несколько выше, чем установлено в работе [4].



Фиг. 1



Фиг. 2

В литературе имеется всего одна работа [1], где была сделана попытка измерить скорость детонации водных растворов HN_3 . Из рассмотрения значений скоростей детонации, приведенных в работе [1], можно сделать два вывода:

- 1) величина высокой скорости детонации определена неточно;
- 2) водные растворы HN_3 способны к детонации с нормальной (высокой), низкой и сверхнизкой скоростями.

Следующим этапом данной работы было определение зависимости скорости детонации от концентрации водного раствора HN_3 для нормального режима и установление предельной концентрации, ниже которой водный раствор HN_3 не детонирует в нормальном (высокоскоростном) режиме. Испытания водных растворов HN_3 по определению скорости детонации проводились в стеклянных трубках с внутренним диаметром 10—27 мм, длина которых составляла не менее 10 диаметров. Иницирование осуществлялось с донной стороны. При таком иницировании через стекло от капсуля-детонатора высокоскоростная детонация возбуждалась лишь в чистой HN_3 и ее высококонцентрированных растворах. Для возбуждения высокоскоростной детонации в растворах, концентрация которых ниже 80%, применялся дополнительный детонатор из гексогена, запрессованного до плотности 1.65 $г/см^3$. Вес и диаметр дополнительного инициатора были различными в зависимости от концентрации испытуемого раствора. Измеренные величины скоростей детонации представлены в табл. 1, где D — скорость детонации в $м/сек$, α — концентрация HN_3 в водном растворе в весовых долях, ρ — плотность раствора в $г/см^3$, d — диаметр заряда в $мм$, m — вес дополнительного инициатора в $г$, n — число опытов, D/D_0 — отношение скорости детонации раствора к ско-

Таблица 1

α	ρ	d	m	D	n	D/D_0
1.0	1.127	10	—	7570 ± 20	6	1.0
0.983	1.125	5—10	—	7540 ± 15	10	0.9960
0.931	1.121	5—10	—	7470 ± 65	5	0.9868
0.882	1.116	10	—	7390 ± 30	7	0.9762
0.784	1.107	10	1.0	7070 ± 70	7	0.9340
0.686	1.098	10	8.0	6630 ± 20	5	0.8758
0.620	1.091	24	8.0	6350 ± 60	3	0.8388
0.600	1.089	25	15.0	6270 ± 10	3	0.8283
0.588	1.088	15—25	8.0	6340 ± 120	12	0.8375
0.570	1.086	27	15.0	6070 ± 25	4	0.8018
0.539	1.082	25—27	15.0	5900 ± 55	5	0.7794

рости детонации чистой HN_3 . На фиг. 2 кривая 1 показывает зависимость отношения D/D_0 от весовой доли $(1 - \alpha)$ воды в растворе. Как известно, скорость детонации и количество выделившейся в детонационной волне теплоты Q связаны соотношением

$$D = \sqrt{2Q(k^2 - 1)} \quad (1)$$

где k — показатель изэнтропии продуктов взрыва. Для смесей взрывчатого вещества с инертными добавками зависимость скорости детонации от концентрации смеси α может быть приближенно (предполагая k и Q постоянными) описана выражением

$$D \approx D_0 \sqrt{\alpha} \quad (2)$$

Эта зависимость изображена на фиг. 2 пунктирной кривой. Как видно, экспериментальная кривая 1 лежит выше пунктирной, т. е. теоретической. Максимальное расхождение в данном случае доходит до 5%. Это различие существенно превышает ошибку эксперимента. Причиной его может быть изменение состава продуктов взрыва и величины тепловыделения при разбавлении HN_3 водой. Тепловыделение на единицу веса кислоты в растворе может увеличиться за счет уменьшения степени диссоциации, ионизации или возбуждения продуктов взрыва HN_3 из-за понижения температуры с разбавлением. Тепловыделение на единицу веса кислоты в растворе несколько отличается и за счет теплового эффекта растворения. Расхождение между D и $D_0\sqrt{\alpha}$ не очень велико, поэтому при проведении точных расчетов следует принимать во внимание все возможные (даже незначительные) факторы, ведущие к изменению теплоты взрыва, наряду с учетом изменения начальной плотности растворов и молекулярного веса продуктов взрыва. Более сильное расхождение между D и $D_0\sqrt{\alpha}$ по мере уменьшения α было обнаружено ранее при изучении детонационной способности взрывчатой системы нитроэфир — растворитель¹.

С помощью электронно-вычислительной машины был произведен расчет скорости детонации водных растворов HN_3 с использованием уравнения состояния идеального газа. Начальная плотность принималась равной 0.01 г/см^3 . Теплосодержание HN_3 и воды принималось для жидкого состояния. Результаты этих расчетов приводятся в табл. 2, где D — скорость детонации в м/сек, U — массовая скорость в м/сек, T —

Таблица 2

α	1.00	0.95	0.90	0.85	0.80	0.65	0.55	0.45
D	2852	2730	2628	2535	2445	2150	1911	1634
U	1278	1235	1191	1158	1110	967	854	725
T	4890	4500	4180	3910	3640	2780	2160	1560
k	1.233	1.211	1.202	1.205	1.203	1.223	1.235	1.257
$\langle M \rangle$	20.2	20.2	20.3	20.3	20.3	20.1	19.8	19.5
Q	1160	1100	1060	1010	970	760	560	350
H_2	8.54	9.63	9.92	9.74	9.27	7.54	6.38	5.22
H	6.13	4.10	2.69	1.71	1.03	0.10	0.01	—
H_2O	—	1.82	4.33	7.21	10.32	19.34	24.98	30.53
OH	—	0.60	0.83	0.80	0.57	0.07	—	—
O_2	—	0.01	0.02	0.02	0.02	—	—	—
O	—	0.13	0.11	0.07	0.04	—	—	—
N_2	34.83	32.98	31.24	29.52	27.81	22.65	19.17	15.68
N	0.06	0.02	—	—	—	—	—	—
NH	0.06	0.03	0.02	0.01	—	—	—	—
NO	—	0.22	0.25	0.21	0.20	0.01	—	—

температура продуктов детонации в точке Чепмена — Жуге в °К, k — показатель изэнтропии, $\langle M \rangle$ — средний молекулярный вес, Q — тепловыделение в ккал/кг. В табл. 2 приведен и состав продуктов детонации в мол/кг (указаны те компоненты, количество которых выше 0.01 мол/кг).

Температура детонации при $\rho = 0.01 \text{ г/см}^3$ уменьшается линейно по мере разбавления HN_3 водой. Одновременно уменьшается степень диссоциации водорода и воды. Тепловыделение изменяется относительно слабо при содержании воды до 20%, в дальнейшем эта зависимость усиливается. На характер зависимости скорости детонации от концентрации смеси помимо величины тепловыделения существенное влияние оказывает изменение величины показателя изэнтропии. Расчетные значения скорости детонации такого идеализированного раствора (кривая 2 на фиг. 2) значительно

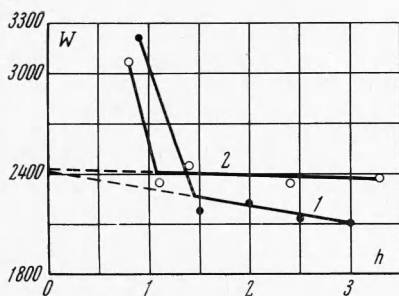
¹ См. Курбангалина Р. Х. Канд. дисс. Ин-т хим. физ., 1947 г.

отличаются от ожидаемых по (2). Этот факт еще раз подчеркивает грубо приближенный характер формулы (2).

Пока экспериментально определены (табл. 1) величины нормальной скорости детонации водных растворов HN_3 в интервале концентраций от 100 до 54% по весу. Растворы, концентрация которых меньше 54%, также способны к детонации в высокоскоростном режиме (это следует из испытаний на бризантность), но свечение их при детонации настолько слабо, что его не удается зафиксировать на фотопленке. Предельная концентрация, ниже которой водные растворы не способны к детонации в высокоскоростном режиме, пока не установлена. По-видимому, она будет значительно меньше 54%. Например, наблюдалась (см. сноску на стр. 162) детонация в высокоскоростном режиме системы нитроглицерин—хлороформ, содержащей всего 30% нитроглицерина. Величины скоростей детонации для ряда концентрированных водных растворов HN_3 при детонации в низкоскоростном режиме приводятся в табл. 3, где α — концентрация HN_3 в весовых долях, d — диаметр заряда в мм, m — вес промежуточного инициатора в г и D — скорость детонации в м/сек. Из данных табл. 3 следует, что низкая скорость детонации растворов уменьшается почти линейно с понижением концентрации. Следует заметить, что данные табл. 3 получены не специально с целью изучения зависимости низкой скорости от концентрации, а попутно в процессе подбора инициаторов и диаметров зарядов для возбуждения детонации с высокой скоростью. Поэтому для получения более достоверных сведений о характере зависимости низкой скорости от концентрации раствора требуются дополнительные исследования, исключающие влияние диаметра заряда, толщины стенки оболочки и инициатора, так как из наблюдений (см. сноску на стр. 162) известно, что эти факторы заметно сказываются на величине низкой скорости.

Таблица 3

α	d	m	D
0.774	5	—	2750
0.686	10	0.6	2330
0.676	10	0.7	2200
0.637	10	—	2150
0.588	19	1.2	1940



Фиг. 3

Таим образом, в данной работе в отличие от работы [1] осуществлена детонация водного раствора HN_3 одного и того же состава и в высокоскоростном и в низкоскоростном режимах (табл. 1, 3). Найденные в работе [1] величины скоростей ниже 1000 м/сек для растворов с довольно высокой концентрацией следует отнести к «сверхнизкорегимному» процессу (детонацией их, по-видимому, не следует называть). В данной работе процессы разложения водных растворов со скоростями ниже 1000 м/сек не исследовались, но, несомненно, они осуществимы и относительно стационарны. Это было показано ранее (см. сноску на стр. 162) для нитроэфиров.

Существенное отличие состава продуктов детонации HN_3 от обычных вторичных взрывчатых веществ определяет интерес к величине показателя изэнтропии. Для ее определения были проведены измерения давления детонации жидкой HN_3 с использованием метода откола. В этих опытах заряды имели диаметр 27 мм и длину 45—47 мм; использовались алюминиевые откольные пластинки (диаметр 40 мм) как сплошные, так и составные [5]. Толщина пластины варьировалась от 0.9 до 3.0 мм. В случае составных пластин толщина приставной пластинки была 0.4 мм. В опытах непосредственно измерялась скорость движения W свободной поверхности откольной пластинки. Результаты измерений представлены на фиг. 3, где по оси ординат отложены W в м/сек, а по оси абсцисс — толщина пластин в мм. Кривая 1 на фиг. 3 проведена по точкам, полученным со сплошными пластинами, кривая 2 — с составными пластинами. Обе кривые имеют излом, приходящийся на различные толщины пластин. Продолжение пологих ветвей кривых 1, 2 до пересечения с осью ординат приводит к значениям $W = 2430$ и 2420 м/сек.

Для расчета давления было принято значение W , равное 2425 м/сек. Величина давления в точке Чепмена — Жуге определялась по приближенной формуле

$$P = 1/4 \rho_0 D_0 W (1 + \rho_2 U_2 / \rho_0 D_0) \tag{3}$$

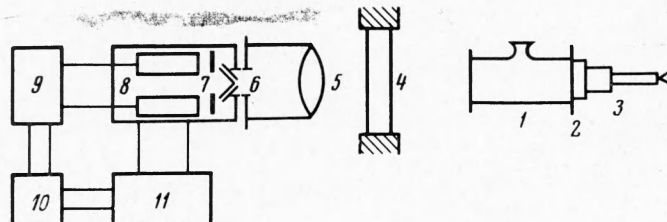
где U_2 — скорость ударной волны в алюминии, ρ_2 — плотность алюминия, ρ_0 и D_0 — плотность и скорость детонации HN_3 . Скорость ударной волны в алюминии вычислялась по его ударной адиабате

$$U_2 = 5.25 + 0.695 W \tag{4}$$

Величина давления в точке Чепмена — Жуге HN_3 оказалась равной 166 *кбар*. Величина же показателя изэнтропы k продуктов детонации HN_3 , рассчитанная из соотношения

$$P = \rho_0 D_0^2 / (k + 1) \quad (5)$$

с использованием экспериментально определенных значений P и D_0 , равна 2.89. Несмотря на существенное отличие от вторичных взрывчатых веществ (тротил, гексоген, тэн) по составу продуктов детонации, величина показателя изэнтропы у продуктов детонации HN_3 примерно такая же, как и у этих веществ [5-7].



Фиг. 4

Температура во фронте детонационной волны HN_3 измерялась цветовым и яркостным методом. Установка, с помощью которой проводились измерения, схематически изображена на фиг. 4, где 1 — стеклянный сосуд с HN_3 , 2 — экран, 3 — линзовый заряд-детонатор, 4 — окно (иллюминатор) из оптического стекла в стенке взрывной камеры, 5 — объектив, 6 — регулируемая щель, 7 — система зеркал, разделяющая световой сигнал на два луча, 8 — фотоумножители, 9 — осциллограф, 10, 11 — стабилизатор и источник высокого напряжения. В экспериментах непосредственно измерялась величина электрических сигналов, идущих с фотоумножителей и пропорциональных интенсивности световых потоков в двух участках спектра. Две полосы из спектра вырезались с помощью набора стеклянных светофильтров. Одна полоса пропускания с максимумом при $\lambda = 400 \text{ мкм}$ создавалась набором фильтров СС-8, НС-3, НС-7, НС-9 и НС-2, другая — с максимумом пропускания при $\lambda = 630 \text{ мкм}$ — набором фильтров КС-13, ЖЗС-18, НС-7 и НС-8.

Ширина каждой полосы не превышала 10 *мкм*. Предварительными опытами с помощью спектрографа ИСП-51 было показано, что свечение фронта детонационной волны HN_3 имеет сплошной спектр. Отношение интенсивностей световых потоков может быть выражено формулой

$$E_1 / E_2 = A + B / T \quad (6)$$

При выводе этого выражения используется закон Вина для серого тела. Здесь $B = B(\lambda_1, \lambda_2, C_2)$, C_2 — константа, λ_1 и λ_2 — длины волн, соответствующие максимуму коэффициента пропускания набора светофильтров. Величина коэффициента пропускания зависит от спектральной чувствительности фотоумножителя, общего коэффициента пропускания оптической системы, ширины полос пропускания и коэффициента черноты.

В данной работе предполагалось, что коэффициент черноты не зависит от длины волны. Непосредственно для HN_3 это предположение не проверялось, но совпадение яркостных температур для разных длин волн, а также совпадение яркостной и цветовой температур служат, по-видимому, подтверждением справедливости этого предположения.

Поскольку величина коэффициентов A и B в формуле (6) не может быть рассчитана с достаточной точностью, ее определение производилось с помощью калибровки. Для этого использовалась лампа-вспышка ИФК-120 и угольная дуга на постоянном токе.

Яркостная температура определялась из сравнения яркостей свечения детонационного фронта HN_3 и нитрометана, температура детонации которого известна [8].

Полученные значения цветовой и яркостной температур детонации HN_3 соответственно равны $4720 \pm 120^\circ \text{K}$ и $4700 \pm 150^\circ \text{K}$. Совпадение обоих значений температуры означает, что фронт детонации HN_3 излучает как черное тело и измеренная температура является истинной. Следует обратить внимание на то, что измеренная температура детонации жидкой HN_3 близка к расчетному значению при плотности 0.01 г/см^3 . Однако это не означает, что температура детонации HN_3 не зависит от плотности.

Опытов по определению температуры детонации водных растворов проведено пока мало: из предварительных данных следует, что величины яркостных и цветowych температур для них расходятся. Это обстоятельство требует более детального исследования свечения при детонации растворов.

Поступила 5 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Taylor J. Detonation in condensed Explosives. Oxford, Clarendon Press, 1952.
2. Яковлева Г. С., Апин А. Я., Курбангалина Р. Х., Стефик Л. Н. О скорости детонации жидкой азотистоводородной кислоты. Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 1, стр. 152.
3. Majrich A. Argentometrické stanovení azidů. Chem. Obzor, 1930, vol. 5, pp. 3—4.
4. Günter P., Meyer R., Müller-Skjold F. Zur Thermochemie der Stickstoffwasserstoffsäure. Z. Phys. Chem. 1935, Bd. 175, S. 154-169.
5. Веретенников В. А., Дремин А. Н., Шведов К. К. Об определении параметров детонации конденсированных ВВ. Физика горения и взрыва, 1965, № 3, стр. 3.
6. Кузнецов Н. М., Шведов К. К. Изэнтропическое расширение продуктов детонации гексогена. Физика горения и взрыва, 1967, № 2, стр. 203.
7. Апин А. Я., Воскобойников И. М., Карташов Ю. А., Лютов В. Д. Расчет показателей политропы продуктов взрыва конденсированных взрывчатых веществ. ПМТФ, 1961, № 5, стр. 117—119.
8. Воскобойников И. М., Апин А. Я. Измерение температуры детонационного фронта взрывчатых веществ. Докл. АН СССР, 1960, т. 130, № 4, стр. 804.

УДАРНЫЕ ВОЛНЫ В МЕЛКОМ ВОДОЕМЕ

Л. С. Козаченко, Б. Д. Христофоров

(Москва)

Приведены результаты измерений 1956 г. параметров ударных волн в воде при подводных взрывах сферических зарядов тротила в водоемах с песчаным воздушно-сыпчатым дном глубиной $H_* = 1, 2, 4, 12$ радиусов заряда.

1. Ниже приняты следующие обозначения: H, h, R — соответственно глубина заряда, точки измерения и расстояние от заряда до точки измерения, выраженные в радиусах заряда R_0 ; θ сек/м и τ сек/м — соответственно постоянная экспоненциального спада и время действия ударной волны, отнесенные к R_0 .

При взрыве в безграничной жидкости ударная волна имеет экспоненциальную форму, а ее максимальное давление p_1 , постоянная времени θ и удельный импульс i определяются формулами [1]

$$p_1 = \frac{14700}{R^{1.13}} \text{ кг/см}^2, \quad \theta = 0.85 \cdot 10^{-3} R^{0.25} \text{ сек/м} \quad (1.1)$$

$$I = \frac{i}{R_0} = \frac{1}{R_0} \int_0^{\theta} p(t) dt = 153 \cdot 10^3 R^{-0.89} \text{ кг} \cdot \text{сек/м}^3$$

Формулы (1.1) справедливы в диапазоне $12 \leq R \leq 200$. При взрыве в реальном водоеме его свободная поверхность и дно существенно влияют на параметры ударной волны. В акустическом приближении влияние свободной поверхности сводится к изменению времени действия и удельного импульса ударной волны. В этом случае на больших расстояниях от центра взрыва

$$\tau = 2 \frac{Hh}{a_0 R}, \quad I = \frac{1}{R_0} \int_0^{\tau} p(t) dt \quad (1.2)$$

где a_0 — скорость звука в воде. Влияние дна в этом приближении сводится к образованию отраженной волны и волн сейсмического происхождения, вызванных преломлением продольных и поперечных волн из дна в воду.

Как было показано ранее [2-4], при взрыве вблизи свободной поверхности или дна водоема акустическое приближение для расчета параметров ударной волны неприменимо. В этом случае существенное влияние на характер взаимодействия ударной волны с граничными поверхностями оказывают нелинейные эффекты. Поэтому в расчетах необходимо учитывать зависимость скорости звука и фронта от давления. Влияние свободной поверхности приводит к уменьшению давления на фронте и увеличению времени действия волны по сравнению с рассчитанными по формулам (1.1) и (1.2). На больших расстояниях от заряда, взорванного у дна водоема, возникает отраженная от дна волна разрежения, взаимодействие которой с прямой волной должно приводить к тем же эффектам что и при взрыве вблизи свободной поверхности. При взрыве в мел-