

TADEUSZ URBAŃSKI
MARIAN PAWELEC

O WŁASNOŚCIACH WYBUCHOWYCH NITROMETANU

STRESZCZENIE

Stwierdzono, że nitrometan jest materiałem wybuchowym, trudno detonującym i do pobudzenia wymaga bodźców silniejszych niż te, które przeważnie stosuje się wobec większości materiałów wybuchowych. Szybkość detonacji w rurze miedzianej średnicy 18/20 mm wynosi przeciętnie 6405 m/sek.

Duże zainteresowanie, jakie stwarza ostatnio nitrometan jako składnik ciekłego paliwa raketowego stało się bodźcem do wszechstronnego poznania jego własności chemicznych, fizyko-chemicznych i wybuchowych.

W szczególności było konieczne zbadanie własności wybuchowych nitrometanu, a więc: jego zdolności do detonacji i „siły” wybuchowej.

Dotychczasowe dane na ten temat są niepełne lub też sprzeczne i celem pracy niniejszej było uzyskanie danych, które by uzupełniały istniejące luki lub usuwały sprzeczności.

Zdolność do detonacji i szybkość detonacji

Pierwszy eksperyment zanotowany w literaturze świadczący o wybuchowych własnościach nitrometanu wykonany był przez Belligera, Friedmana, Bauera, Eastesa i Bulla [1]. Uzyskali oni detonację nitrometanu zamkniętego hermetycznie w naczyniu stalowym o grubych ściankach pod wpływem uderzenia pociskiem kalibru 12,5 mm. W razie zastąpienia naczynia o grubych ściankach naczyniem o cienkich ściankach, detonacja nie nastąpiła. Cass [2] stwierdził, że nitrometan wybucha od uderzenia ciężaru 2 kg padającego z wysokości 195 cm (nitrogliceryna w podobnych warunkach wybucha od uderzenia z wysokości 3,5 cm).

Silny bodziec wybuchowy również może spowodować detonację nitrometanu. Według Makovsky [3] 10 g hermetycznie zamkniętego nitrometanu może detonować od pobudzenia 0,5 g azydku ołowiu i 2,5 g tetrylu.

Ostatecznym dowodem, że nitrometan winien być traktowany jako materiał wybuchowy były dwie katastrofy kolejowe w Stanach Zjednoczonych w 1958 r. — jedna w Niagara Junction, a druga pod Górą Pułaskiego (Mount Pulaski). W obydwu przypadkach katastrofa była wywołana detonacją cystern z nitrometanem [4].

Dotychczas nitrometan był transportowany jako materiał palny i nie były w stosunku od niego zachowywane przepisy bezpieczeństwa obowiązującego transport substancji wybuchowych. Od czasu wspomnianych wybuchów zabroniono transportowania nitrometanu w cysternach i substancję tę można transportować w większej ilości tylko w naczyniach blaszanych (z cienkiej blachy).

Szybkość detonacji po raz pierwszy określił Médard [5]. Stosując metodę Dautriche'a ustalił on, że w rurze szklanej średnicy 30/33,5 mm albo aluminiowej średnicy 30/35 mm nitrometan detonuje z szybkością 6600 ± 132 m/sek. Nachmani i Manheimer [6] stosując chronograf elektryczny znaleźli niższe liczby (tabela 1).

Tabela 1

Rodzaj osłony (rury)	Średnica rury m/m	Szybkość detonacji m/sek
Papier	44	6280
	34	6260
	29	6150
	26,5	częściowa detonacja
Żelazo	40/48	6320
	27/33	6300
	25/59	6280
Mosiądz	7/8,6	6060
Guma	8/12	brak detonacji
	10/16	brak detonacji

Wydęcie w bloku ołowianym wynosi według Médarda [5] 135 (kwas pikrynowy = 100).

Temperatura pobudzenia i możliwość przejścia palenia się w detonację

Corelli [7] podaje, że temperatura „zapłonu” nitrometanu określona aparatem Abel-Pensky wynosi $35-37^{\circ}$, a temperatura „samozapłonu” (Metoda Constama i Schlaepfera) wynosi 440° .

Badając okres indukcji potrzebny do spowodowania wybuchu w granicach rozmaitych temperatur szereg autorów wyznaczył energię aktywacji nitrometanu. Uzyskane liczby podaje tabela 2.

Tabela 2

Autorzy	Granice temperatur $^{\circ}\text{C}$	Ciśnienie	Energia aktywacji cal/mol
Taylor i Veselovsky [8]	380 — 420	200 mm	61000
Frejacques [9]	310 — 440	4 — 40 mm	42800
Cottrell, Graham, Reid [10]	380 — 430	200 — 400	53600
Hillenbrand, Kilpatrick [11]	420 — 480		50000
Makovky, Gruenwald [12]	312 — 340	40 atm.	49200

Interesujące są też doświadczenia nad możliwością przejścia palenia się w detonację.

Według badań Commercial Solvents Corporation [13] zalutowana blaszanka pojemności 55 galonów wypełniona nitrometanem była umieszczona w komorze betonowej w środku stosu drewna podpalonego ładunkiem prochu bezdymnego. Mimo że temperatura w komorze dochodziła do 700°, zawartość blaszanki wypaliła się spokojnie po zerwaniu ścianek.

Wydaje się, że prawdopodobieństwo przejścia palenia się w detonację jest w przypadku nitrometanu bardzo nieznaczne.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Temperatura pobudzenia i energia aktywacji

Z powodu dużej lotności nitrometanu badaliśmy temperaturę pobudzenia próbek zatopionych w kapilarach. Określono czas indukcji τ w sek w zależności od temperatury ogrzewania. Wyniki podaje tabela 3.

Tabela 3

Temperatura °C	Okres indukcji τ sek (średnio z 10 oznaczeń)
570	3,2
560	3,8
550	4,45
540	5,6
530	6,3
520	6,8
510	7,0
500	7,5
490	8,4
480	9,8
470	13,8
460	186,6

Dla granicznych temperatur od $t_1 = 460^\circ\text{C}$ (733° K) do $t_2 = 570^\circ\text{C}$ (843° K) obliczona energia aktywacji z równania Arrheniusa wynosi 45000 cal/mol., co zgodne jest z danymi innych autorów.

Zdolność do detonacji i „siła” wybuchowa

Wykonaliśmy szereg prób zdetonowania nitrometanu w rurkach miedzianych długości 15 cm i średnicy 13,6/14,8 mm oraz 23/25 mm otwartych z jednego końca. Spłonka i ładunek pobudzający wtórny mieścił się w otwartym końcu rurki. Stosując samą spłonkę azydkowo-tetrylową Nr 8 lub też spłonkę Nr 8 z ładunkiem tetrylu od 1 g do 8 g stwierdzono, że w żadnym przypadku nie uzyskano całkowitej detonacji. We wszystkich przypadkach pozostawała znaczna ilość niezdetonowanego nitrometanu.

Natomiast w bloku ołowianym, z przybitką piaskową 10 g nitrometanu pod wpływem spłonki azydkowo-tetrylowej Nr 8 dało wyłączenie

w granicach od 325 do 360 cm³ (przeciętnie 345 cm³, co stanowi 110 % w stosunku do kwasu pikrynowego).

Wykonano również szereg pomiarów, w których określano wydęcie ładunku złożonego z 10 g nitrometanu, spłonki Nr 8 i zmiennych ilości tetrylu. Dla tych ładunków tetrylu i spłonki Nr 8 określano również wydęcie w oddzielnej serii pomiarów i stąd określano udział wydęcia przypadający na nitrometan.

Wyniki podaje tabela 4.

Tabela 4

Ł a d u n e k			Liczba strzałów	W y d ę c i e	
Nitrometan g	Spłonka Nr	Tetryl g		Ogólne cm ³	przypadające na nitrometan cm ³
10	8	1	2	445	420
—	8	1	2	25	
10	8	5	7	640	495
—	8	5	3	145	

Liczby te nie mogą być całkowicie miarodajne w ocenie „siły” wybuchowej nitrometanu, jednakże świadczą o tym, że pod wpływem silnego bodźca wybuchowego nitrometan może spowodować efekt wybuchowy wyższy niż od pobudzenia samą spłonką.

Szybkość detonacji

Szybkość detonacji mierzono dwiema metodami: wg Dautriche’a i aparatem elektronowym. Wyjaśniono przy tym, że do pełnego zdetonowania nitrometanu znajdującego się w rurze miedzianej lub stalowej nie wystarcza sama spłonka azydkowo-tetrylowa Nr 8 i potrzebny jest dodatek przynajmniej 1 g tetrylu.

Wyniki doświadczeń metodą Dautriche’a podaje tabela 5.

Tabela 5

R u r a		Pobudzenie	Szybkość detonacji m/sek	Przeciętna m/sek
materiał	Średnica mm			
Miedź	18/20	Spłonka Nr 8 + 1 g tetrylu	6015	6190
		2 g „	6200	
		4 g „	6310	
		5 g „	6125	
		„ „	6310	
		„ „	6125	
		„ „	6235	
Miedź	23/25	Spłonka Nr 8 + 1 g tetrylu	6350	6270
		+ 5 g „	6190	
Stal	22/27	Spłonka Nr 8 + 1 g tetrylu	6270	6360
		„ „	6430	
		+ 5 g tetrylu	6390	
Stal	33/38	Spłonka Nr 8 + 5 g tetrylu	6290	

Liczby te zbliżają się do uzyskanych przez Nachmani i Manheimera, natomiast są znacznie niższe niż dane Médarda.

W celu ostatecznego ustalenia szybkości detonacji zastosowano chronograf elektronowy z najmniejszą podziałką 0,25 mikrosek.

Nitrometan był umieszczony w rurce miedzianej średnicy 18/20 mm. Pobudzano go spłonką azydkowo-tetrylową Nr 8 i 6,2 g tetrylu. Uzyskano następujące wyniki kolejnych strzałów:

	6445 m/sec
	6400
	6400
	6340
	6440
a więc przeciętnie	6405 m/sec.

LITERATURA

- [1] F. Bellinger, H. B. Friedmann, W. H. Bauer, J. W. Eastes, W. C. Bull — *Ind. Eng. Chem.* **40**, 1320 (1948).
- [2] W. G. Cass — *Aircraft Eng.* **22**, 238 (1950).
- [3] A. Makovsky, L. Lenji — *Chem. Rev.* **58**, 627 (1958).
- [4] *Chem. & Eng. News* **36**, No 5, 28; No 23, 15; No 24, 28 (1958).
- [5] L. Médard — *Mém. Poudres* **33**, 125 (1951).
- [6] G. Nachmani, Y. Manheimer — *J. Chem. Phys.* **24**, 1074 (1956).
- [7] R. M. Corelli — *Ann. chim. appl.* **38**, 95, 120 (1948); *Chimica e Ind.* **31**, 436 (1949).
- [8] H. A. Taylor, V. V. Veselovsky — *J. Phys. Chem.* **39**, 1095 (1935).
- [9] C. Frejacques — *Compt. rend.* **231**, 1061 (1950).
- [10] T. L. Cottrell, T. E. Graham, T. Y. Reid — *Trans. Faraday Soc.* **47**, 584 (1951).
- [11] L. J. Hillenbrand jr., M. L. Kilpatrick — *J. Chem. Phys.* **21**, 525 (1953).
- [12] A. Makovsky, B. Gruenwald — wg A. Makovsky i L. Lenji [3].
- [13] Commercial Solvents Corporation, Technical Data Sheet No 10, New York (1952).

Краткое содержание

Показано, что нитрометан является трудно детонирующим взрывчатым веществом и требует более сильных возбудителей, чем те, которые применяются при инициировании взрывов большинства обычных В. В. Скорость детонации в медной трубе диаметра 18/20 мм в среднем составляет 6405 м/сек.

Summary

It has been stated that nitromethane is hard detonating explosive and requires for initiating stronger initiators than those, which are chiefly used for majority of explosives. Detonation speed in copper tube of 18/20 mm amounts to 6405 m/sec in average.