

К ВОПРОСУ О ДЕТОНАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПЕРХЛОРАТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Л. Н. Акимова, Л. Н. Стесик, А. Я. Апин

(Москва)

Перхлорат аммония (ПХА) широко используется на практике как окислитель. В связи с этим изучение взрывчатых свойств смесей ПХА с различными горючими добавками представляет значительный интерес. В работе приведены результаты экспериментального исследования величины критического диаметра детонации смесей на основе ПХА в зависимости от плотности заряда и дисперсности компонентов. Для определения критического диаметра взрывались цилиндрические заряды и фиксировалось прохождение детонации с помощью прибора СФР (что позволяло одновременно замерять скорости детонации). Для удобства проведения опытов заряды помещались в целлофановую оболочку толщиной 0,05 мм.

Заряды малой плотности готовились ручной набивкой, а высокоплотные составлялись из равномерно запрессованных шашек. Инициирование заряда производилось дополнительным детонатором. При диаметре заряда 30 мм и более применялся линзовый заряд ТГ — баратол (50/50), обеспечивающий плоский фронт детонационной волны. Длина заряда при $d < 20$ мм составляла 15—20 его диаметров, при $d > 20$ мм — 5—10. В качестве горючих компонентов были использованы вещества различной реакционной способности: углерод, уротропин и тротил. Углерод не газифицируется в детонационной волне. Уротропин в условиях высокого давления и температуры разлагается и дает газообразные продукты. Тротил является активным горючим, способным к самостоятельному взрывчатому превращению. Все смеси были рассчитаны на нулевой кислородный баланс.

Критический диаметр насыпного заряда чистого ПХА при размере зерна < 70 мк, по данным различных авторов [1, 2], лежит в пределах 25—40 мм. Результаты наших опытов для заряда с плотностью 1,1 г/см³ при размере зерна 0,057 мм дают $d_c = 35 \pm 5$ мм.

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ НА КРИТИЧЕСКИЙ ДИАМЕТР ПЕРХЛОРАТНЫХ ВВ

Смесь ПХА с 11,3% углерода. Углерод использовался в виде ламповой сажи с частицами размером 10^{-5} мм. Размер частиц ПХА — 0,057 мм. Результаты измерений приведены в табл. 1 и рис. 1, 2.

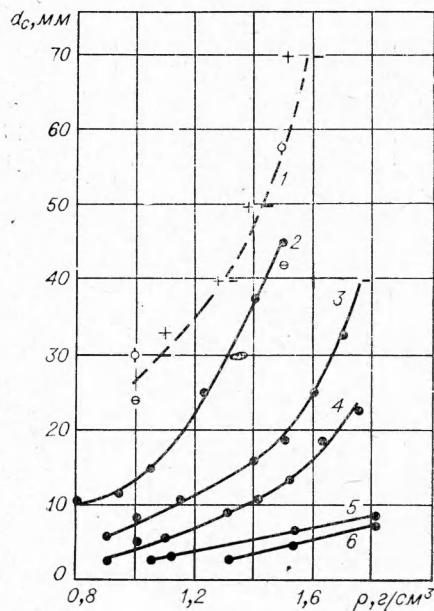
Полученные данные показывают, что d_c данной смеси сильно возрастает с увеличением плотности заряда. Параллельно для сравнения были

проводены опыты, в которых углерод был заменен тальком с размером частиц $\sim 0,02 \text{ м.м.}$ Детонация в заряде $d=50 \text{ м.м.}$ при $\rho_{\text{см}} = 1,3 \text{ г/см}^3$ не распространяется.

Смесь ПХА с 14,2% уротропина. Были получены, данные по зависимости d_c от $\rho_{\text{см}}$ для двух смесей с частицами размером 0,057 и 0,005 м.м.

Первая смесь готовилась сухим способом — смешением компонентов указанного ситового размера. Вторая смесь готовилась путем одновременного очень тонкого измельчения и перемешивания компонентов в стальной мельнице под слоем бензина. Размер частиц этой смеси определялся под микроскопом. Данные представлены в табл. 2 и на рис. 1, 3, 4. Критический диаметр смеси ПХА с уротропином так же, как и с углеродом, растет с увеличением плотности.

Рис. 1. Зависимость d_c от плотности заряда.



Для смеси тонкого измельчения вид зависимости d_c от $\rho_{\text{см}}$ остается примерно таким же, но кривая расположена несколько ниже. Графики функций $d_c = f(\rho)$ для смесей различной дисперсности, но одного и того же состава почти подобны друг другу.

Смесь ПХА с 32% тротила. Критические диаметры определялись для смесей с размером частиц 0,057 м.м. и 0,005 м.м. Характерной особен-

Таблица 1

$\rho_{\text{см}}, \text{ г/см}^3$	$d_c, \text{ м.м.}$	$D_c, \text{ м/сек}$	$\frac{d_c}{D_c}, \text{ м/сек}$
0,80	$10,5 \pm 0,5$	2800	3,7
0,94	$11,5 \pm 0,5$	2950	3,9
1,05	$15,0 \pm 1,0$	3370	4,5
1,23	$25,0 \pm 5,0$	4330	5,8
1,40	$37,5 \pm 2,5$	4400	8,5
1,50	$45,0 \pm 5,0$	4500	10,0

ностью этой смеси являются малые значения критических диаметров (табл. 3, рис. 1, 5, 6). Это говорит о том, что данная смесь весьма реакционно способна. Так, смесь ПХА/ТНТ с размером частиц 0,057 м.м. при $\rho_{\text{см}} = 1,05 \text{ г/см}^3$ устойчиво детонирует в заряде диаметром 3 м.м. Достаточно сказать, что тротил в тех же условиях детонирует в заряде диаметром 9 м.м. Об активном участии ПХА в реакциях взрыва данной смеси свидетельствуют также опыты, в которых ПХА был заменен инертной добавкой с тем же размером частиц и плотностью.

Так, смесь ПХА/ТНТ 68/32 при $\rho_{\text{см}} = 1,12 \text{ г/см}^3$ имеет $d_c = 3,5 \text{ м.м.}$ Замена ПХА на KCl того же размера частиц увеличивает d_c до 22,5 м.м.;

Таблица 2

Размер частиц 0,057 м.м.				Размер частиц 0,005 м.м.			
$\rho_{\text{см}}$, г/см ³	d_c , м.м	D_c , м/сек	$\frac{d_c}{D_c}$, мк/сек	$\rho_{\text{см}}$, г/см ³	d_c , м.м	D_c , м/сек	$\frac{d_c}{D_c}$, мк/сек
0,90	$5,75 \pm 0,25$	2400	2,4	0,90	$2,5 \pm 0,50$	2120	1,2
1,00	$8,25 \pm 0,25$	2800	2,9	1,00	$5,25 \pm 0,25$	2610	2,0
1,15	$11 \pm 1,00$	3000	3,7	1,10	$5,5 \pm 0,50$	2830	1,9
1,40	$16 \pm 1,00$	3880	4,1	1,31	$8,5 \pm 0,50$	3100	2,7
1,50	$18,5 \pm 1,50$	4070	4,5	1,41	$11 \pm 1,00$	3520	3,1
1,60	$25 \pm 5,00$	4170	6,0	1,52	$13,5 \pm 1,50$	3700	3,6
1,70	$32,5 \pm 2,50$	4200	7,7	1,63	$18,5 \pm 1,50$	4120	4,5
1,77	>40	—	—	1,75	$22,5 \pm 2,50$	4220	5,3

при $\rho_{\text{см}} = 1,81$ г/см³ d_c смеси ПХА/ТНТ 8,5 м.м., а смеси тротила с KCl — 25 м.м. На рис. 1, 1 приведены литературные данные по зависимости критического диаметра от плотности заряда для чистого ПХА.

Во всем исследованном интервале плотностей критические диаметры детонации смесей с невзрывчатым горючим лежат ниже, а критические скорости детонации — выше тех же характеристик окислителя. Этот факт, несомненно, свидетельствует о том, что в критических условиях происходит взаимодействие окислителя с горючим. Это взаимодействие приводит к дополнительному выделению энергии (по сравнению с энергией, выделившейся при разложении взрывчатого вещества — окислителя без учета взаимодействия с горючим) и, следовательно, к повы-

Таблица 3

Размер частиц смеси 0,057 м.м.			Размер частиц смеси 0,005 м.м.		
$\rho_{\text{см}}$	d_c	D_c	$\rho_{\text{см}}$	d_c	D_c
1,05	$2,5 \pm 0,5$	2370	1,00	<2	2570
1,12	$3,5 \pm 0,5$	2550	1,31	$2,5 \pm 0,5$	3580
1,54	$6,5 \pm 0,5$	4390	1,53	$4,5 \pm 0,5$	4480
1,81	$8,5 \pm 0,5$	5370	1,81	$7,5 \pm 0,5$	5390

шению температуры в зоне, что, в свою очередь, ускоряет процесс разложения окислителя. Что касается смесей ПХА с тротилом, то в этом случае уменьшение d_c смеси при насыпной плотности заряда по сравнению даже с наиболее реакционно способным компонентом можно объяснить только взаимным влиянием обоих компонентов, приводящим к ускорению процесса распада.

С ростом начальной плотности заряда критический диаметр как чистого ПХА, так и смесей на его основе заметно возрастает. Экспериментальные данные зависимости критического диаметра от плотности заряда для смесей ПХА с углеродом и уротропином описываются формулой

$$d_c = Ae^{b\rho},$$

где A и b — константы (табл. 4); ρ — плотность вещества в заряде.

Экстраполяция кривой 1 на рис. 1 до максимально возможной плотности показывает, что значение критического диаметра смеси ПХА/С при $\rho_{\text{см}} = 1,95$ г/см³ должно быть не меньше 130 м.м.

Следует отметить, что увеличение критического диаметра с плотностью заряда характерно не только для смесевых систем на основе мало-мощных ВВ — окислителей (NH_4NO_3 , NH_4ClO_4), но также и для слабых индивидуальных взрывчатых веществ. Например, ароматические динитросоединения [3—5] по характеру зависимости критического диаметра от плотности близки или аналогичны взрывчатым смесям.

Рассмотрим возможные причины увеличения критического диаметра с плотностью заряда. В смесевом ВВ после воспламенения идут параллельно два процесса: газификация одного или нескольких компонентов и реакции взаимодействия продуктов газификации. Процесс взаимодействия определяется диффузией газообразных продуктов разложения, так как при температурах, существующих в детонационной волне, взаимодействие будет проходить достаточно быстро.

Опыт показывает, что критическая скорость детонации смесевых ВВ при повышении плотности, начиная с некоторого значения, растет медленнее, чем по линейному закону. Наиболее вероятной причиной такого стеклования от линейности является тот факт, что при повышении плотности реакции взаимодействия продуктов разложения окислителя с горючим затрудняются вследствие уменьшения коэффициента диффузии ($D_{\text{диф}} \sim \frac{1}{\rho}$) и горючая добавка не успевает сгорать на начальных стадиях реакции (в критических условиях). Диффузионный подход к распространению детонации в смесевом ВВ делается в работе Гордона [6]. Замедлением диффузионных процессов нельзя объяснить зависимость критического диаметра от плотности для слабых индивидуальных ВВ.

По-видимому, на общее время реакции слабых индивидуальных и смесевых ВВ оказывает существенное влияние воспламеняемость. Если считать, что химическая реакция при детонации порошкообразных ВВ протекает путем воспламенения и горения частицы с поверхности, то время химической реакции можно условно разделить на две части: время воспламенения (τ_v) и время горения частицы (τ_r). Для возбуждения химической реакции в смесевом ВВ, где в качестве горючего не используются мощные ВВ (тротил, гексоген и др.), необходимо, чтобы началось прежде всего разложение окислителя, так как только в этом случае выделяется тепло и свободный кислород. Горючие компоненты в большинстве случаев либо совсем не газифицируются (углерод), либо разлагаются с поглощением тепла (углеводороды). Допустим, что воспламенение частиц окислителя происходит по механизму «горячих точек» с последующим распространением горения на всю поверхность частиц. Большинство неорганических окислителей являются слабыми ВВ с малым тепловыделением. Вследствие этого развитие реакции в «горячих точках» до воспламенения будет протекать значительно дольше, чем у мощных ВВ. Известно также, что воспламеняются эти ВВ с поверхности значительно хуже, чем мощные ВВ. Таким образом, общее время, необходимое для возбуждения реакции в смесевых и слабых ВВ, может быть во много раз больше, чем у мощных. Не исключена возможность, что в ряде случаев развитие реакции в очагах будет идти столь медленно, что окажется возможным поджигание частиц проникающими в поры горячими газами из ранее прореагировавших слоев. Этот механизм возбуждения реакции может иметь место только в том случае, если при

Таблица 4

Смесь	A	v
ПХА/С	1,10	2,5
ПХА/уротропин (мелк.)	0,41	2,3
ПХА/уротропин (кр.)	0,65	2,3

прохождении ударной волны поры схлопываются неполностью, и плотность вещества во фронте ударной волны остается заметно меньше плотности монокристалла (или максимального значения плотности смеси).

При поджигании частиц ВВ горячими газами существенную роль помимо физико-химических характеристик самого вещества должны играть газопроницаемость порошка и температура газов. Аналогичный процесс происходит при переходе горения во взрыв. Известно, что чем больше газопроницаемость системы и температура газов, тем легче происходит переход горения в детонацию [7—9].

Исследования воспламенения порохов и взрывчатых веществ [10, 11] показывают, что время задержки воспламенения сильно зависит от температуры газов. Следовательно, если покрыть частицы ВВ каким-либо материалом, препятствующим теплопередаче, то это значительно затруднит процесс воспламенения. Подобное явление наблюдалось при исследовании детонационной способности динамонов. Критический диаметр детонации заметно возрастал, если горючий компонент динамона измельчался до такой степени, что мог обволакивать тонким слоем частицы окислителя.

Таким образом, в смесевых ВВ на основе слабого окислителя (и в слабых ВВ) время задержки воспламенения может быть соизмеримо с временем реакции. С увеличением плотности заряда воспламенение частиц с поверхности затрудняется. В мощных ВВ это не сказывается на общем времени реакции, так как время горения уменьшается с ростом плотности, а время воспламенения составляет малую часть от него. В слабых ВВ увеличение τ_b может вызвать рост общего времени реакции и величины d_c с возрастанием плотности заряда.

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КОМПОНЕНТОВ НА КРИТИЧЕСКИЙ ДИАМЕТР ПЕРХЛОРАТНЫХ ВВ

Опыты проводились для смесей перхлората аммония с уротропином и тротилом. Результаты опытов представлены в табл. 5 и на рис. 2.

Из приведенных данных видно, что критический диаметр смесевых ВВ увеличивается с увеличением размера частиц. Для сравнения взрыв-

Таблица 5

ПХА/уротропин 85,8/14,2 $\rho_{cm} = 1,1 \text{ г/см}^3$			ПХА/ТНТ 68/32 $\rho_{cm} = 1,05 \text{ г/см}^3$		
средний размер частиц, мм	d_c	D_c	средний размер частиц, мм	d_c	D_c
0,005	5,5	2830	0,057	3,0	2370
0,057	10,0	2900	0,130	5,5	2180
0,082	11,5	2550	0,200	7,0	2100
0,130	14,5	2000	0,280	7,5	1950
0,200	17,5	1600	0,360	13,0	1860
0,280	30,0	1360	0,510	22,0	1720
0,360	>50,0	—	0,810	>60	—

чайных смесей с индивидуальными ВВ на рис. 2, 2 нанесены критические диаметры тротила в зависимости от дисперсности. Опыт показывает, что для смесевых ВВ при уменьшении дисперсности наблюдается более сильная зависимость критического диаметра от размера частиц.

Другая особенность, свойственная смесевым ВВ и отличающая их от индивидуальных ВВ, касается критической скорости распространения детонации. Если для индивидуальных ВВ критическая скорость детона-

ции слабо зависит от дисперсности [12, 13], то для смесевых ВВ D_c монотонно убывает с увеличением размера частиц. Так, для смеси ПХА/уротропин D_c меняется от значения 2830 м/сек при изменении размера зерна от 0,005 до 0,28 мм (рис. 3, 1), а для смеси ПХА/ТНТ от 2370 м/сек при $l=0,057$ мм до $D_c=1720$ при $l=0,51$ мм

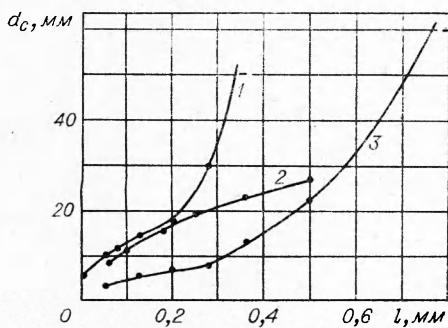


Рис. 2. Зависимость d_c от дисперсности компонентов смеси.
1 — ПХА/уротропин; 2 — ТНТ;
3 — ПХА/ТНТ.

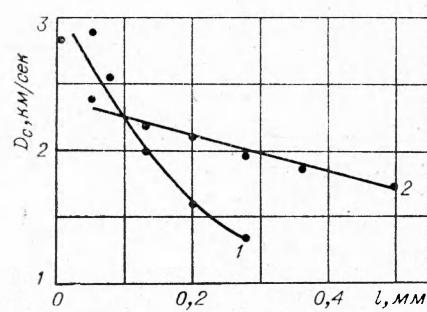


Рис. 3. Зависимость D_c от дисперсности компонентов смеси.
1 — ПХА/уротропин; 2 — ПХА/ТНТ.

(рис. 3, 2). Уменьшение D_c с увеличением размера зерна в смесевых ВВ свидетельствует о том, что энергия, затрачиваемая на возбуждение химической реакции в детонационной волне, уменьшается. Увеличение размера частиц влечет за собой увеличение газопроницаемости и облегчает воспламенение частиц с поверхности. Отсюда можно сделать вывод, что процесс воспламенения частиц горючими продуктами в смесевых ВВ играет существенную роль при возбуждении химической реакции. Наряду с критическим диаметром для определения детонационной способности ВВ в опытах используется величина отношения критического диаметра к критической скорости детонации $\frac{d_c}{D_c}$, которая пропорциональна времени химической реакции.

На рис. 4 отложена величина $\frac{d_c}{D_c}$ смеси ПХА/уротропин в зависимости от дисперсности. Эта величина пропорциональна квадрату размера частиц. Изложенные результаты показывают, что при $l \rightarrow 0$ $\frac{d_c}{D_c} \neq 0$. Такой характер зависимости определяется, по-видимому, тем, что время задержки воспламенения сопоставимо с временем самой химической реакции. Только при больших размерах зерна время превращения вещества становится значительно больше времени задержки воспламенения.

Как уже отмечалось выше, процессом, лимитирующим взаимодействие газообразных продуктов разложения компонентов в смесевом ВВ является диффузия. Перемешивание продуктов газификации в зоне реакции может происходить как в результате молекулярной диффузии, так и турбу-

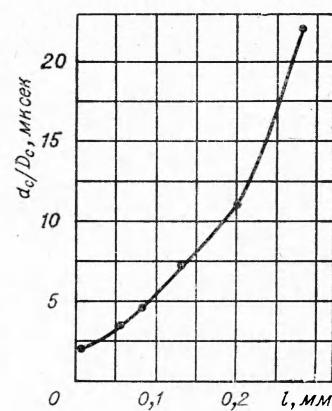


Рис. 4. Зависимость величины d_c/D_c от размера частиц компонентов смеси ПХА/уротропин.

лизации потока вещества за фронтом ударной волны. Если перемешивание определяется в основном молекулярной диффузией, то время перемешивания будет пропорционально квадрату размера частиц и обратно пропорционально коэффициенту диффузии $\frac{l^2}{D_{\text{диф}}}$. Если главную роль играет турбулентность и предположить, что скорость поперечных пульсаций пропорциональна скорости массового потока, то время перемешивания должно быть прямо пропорционально размеру частиц и обратно пропорционально критической скорости детонации $\frac{l}{D_c}$. Пропорциональность времени химической реакции квадрату размера частиц, по-видимому, указывает на существенную роль диффузационного перемешивания.

*Поступила в редакцию
14/II 1967*

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Andersen, R. E. Pesante. Eighth Symposium on Combustion, 1962.
2. В. А. Горьков, Р. Х. Курбансалин. ФГВ, 1966, 2.
3. M. Cook, W. Partidge. J. Phys. Chem., 1955, 59, 8, 673.
4. И. Ф. Блинов, Л. М. Светлова. Сб. статей по теории ВВ. Оборонгиз, 1963.
5. А. И. Гольбиндер, Л. М. Светлова, В. Ф. Пышевич. Сб. «Взрывное дело», № 52/9, 1963, 155.
6. W. Gordon. Tenth Symposium on Combustion, 1965.
7. A. Griffith, J. Grocock. J. Phys. Chem., 1960, 1, 4154.
8. А. Ф. Беляев, А. И. Коротков, А. А. Сулимов. ПМТФ, 1963, 5, 117.
9. К. К. Андреев, С. В. Чуйко. ЖФХ, 1963, 37, 6, 1304.
10. J. F. Roth, G. R. Wachtel. Ind. and Eng. Chem. Fundamental, 1962, 1, 1, 62.
11. В. Б. Либрович. ПМТФ, 1963, 6.
12. В. К. Боболов. Канд. дисс., ИХФ АН СССР, 1947.
13. А. Я. Апин, Л. Н. Стесик. Сб. «Физика взрывов», № 3, 1955.