

9. В. В. Воеводский, Р. И. Солоухин. Докл. АН СССР, 1965, 161, 5.
10. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968, с. 440.
11. В. В. Митрофанов, В. А. Субботин.— В кн.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.

ДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЗИДА АММОНИЯ

Г. С. Яковлева, Р. Х. Курбангалина, Л. Н. Стесик

Работа посвящена исследованию детонационных свойств азидов аммония ($\text{NH}_3 \cdot \text{HN}_3$, N_4H_4) — одного из представителей ряда ВВ, обладающих простым элементарным составом. Это обстоятельство дает возможность использовать детонационные характеристики, найденные экспериментально, для проверки теоретических расчетов в области высоких давлений и температур. Кроме того, производные азотисто-водородной кислоты привлекают внимание как компоненты ракетных топлив [1].

Азид аммония впервые получен Курциусом [2] и назван одним из самых замечательных азидов за его способность энергично детонировать при весьма низкой чувствительности. В обычных условиях это белое кристаллическое вещество (кристаллы принадлежат к ромбической системе) с температурой плавления 160°C ; при нагревании N_4H_4 возгорается, затем взрывается [3]. Гранулы N_4H_4 при внесении в зону с температурой около 400°C разлагаются на HN_3 и NH_3 , вслед за чем следует немедленный взрыв HN_3 [4]. N_4H_4 весьма летуч. Упругость его пара довольно высока [5]:

$$\log P = - (3428,6/T) + 11,325.$$

Он ограниченно растворяется в воде. Кристаллизуется N_4H_4 из водных растворов в безводной форме. Плотность кристалла составляет $1,3459 \text{ г/см}^3$ [5]. Вещество физиологически активно: при вдыхании даже малых количеств вызывает головную боль, учащенное сердцебиение.

В литературе приводится несколько значений величины энтальпии образования N_4H_4 : 27,6 [6]; 26,79 [7]; 26,4 [8]; 20,4 [1, 9]; 26,4 [10]; 20,2 [11]. Анализ первоисточников показал, что величины энтальпий образования, равные 20,4 и 20,2 ккал/моль, ошибочны, так как в соответствующих работах были использованы неисправленные данные [12, 13]. Наиболее достоверными следует считать величины 26,4—26,79 ккал/моль [7, 10].

В настоящей работе для получения N_4H_4 использовался метод [5, 14], ведущий к образованию наиболее чистого продукта. При пропускании газообразного аммиака через раствор HN_3 в этиловом эфире N_4H_4 выпадал в осадок, затем отфильтровывался и сушился над P_2O_5 с одновременным вакуумированием. N_4H_4 легко измельчался в деревянной ступке до частиц нужного размера.

В опытах по определению детонационных свойств использовался полидисперсный порошок с размером частиц 100 мкм и меньше. Судя по величине энтальпии образования N_4H_4 (446 ккал/кг), его следует отнести к слабым ВВ и по аналогии с азидом гидразония [15] ожидать резкого возрастания величины критического диаметра устойчивой детонации с увеличением начальной плотности заряда.

Определение критического диаметра N_4H_4 проводилось в целлофановых или тонкостенных стеклянных оболочках. Прохождение детонации фиксировалось с помощью фоторегистратора СФР, а также по деформации металлической подкладки-свидетеля.

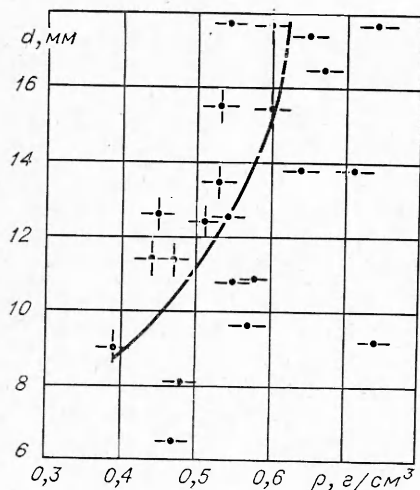


Рис. 1. Зависимость критического диаметра азиды аммония от плотности заряда.

На рис. 1 видно, что критический диаметр N_4H_4 резко возрастает с плотностью, и для выяснения характера зависимости критического диаметра при увеличении плотности выше $0,6 \text{ г/см}^3$ требуется весьма резкое увеличение диаметра зарядов.

Известно, что в случае порошкообразных ВВ для получения скорости детонации, приближающейся к идеальной, необходимо использовать заряды с диаметром, по крайней мере в 4—5 раз превышающим критический. В связи с этим при определении зависимости скорости детонации от плотности N_4H_4 использованы заряды, заключенные в массивные стальные оболочки. Внутренняя поверхность оболочек была отполирована во избежание образования каналов и полостей. Вдоль оболочки расположился ряд отверстий

диаметром 1—1,5 мм для фиксации с помощью фоторегистратора прохождения фронта детонации по заряду. Материалом для изготовления оболочек обычно служила нержавеющая сталь, в некоторых случаях Ст. 3. Длина заряда обычно равнялась 15 диаметрам.

Во всех исследуемых зарядах между N_4H_4 и детонатором помещался небольшой дополнительный инициатор из пересаженного гексогена насыпной плотности. В подавляющем большинстве случаев оболочки (с толщиной стенки до 30 мм) разрушались взрывом на более или менее крупные осколки.

Вследствие резкого возрастания величины критического диаметра d с увеличением ρ удалось найти зависимость скорости детонации от плотности лишь для диапазона $\rho = 0,4—0,7 \text{ г/см}^3$:

$$D_0 = 1,1 + 3,1 \cdot \rho \text{ км/с.}$$

Результаты экспериментов приводятся на рис. 2. Сплошная линия проведена по оптимальным значениям скорости детонации, зафиксированным в опытах. Точки, располагающиеся ниже, относятся к условиям, когда диаметр заряда приближается к критическому или осуществляется детонация с малой скоростью. Для зарядов с плотностью более $0,75 \text{ г/см}^3$ стационарный режим распространения детонации получить не удалось.

На рис. 2 можно проследить для зарядов с постоянной толщиной стенки оболочки l возрастание скорости детонации при увеличении плотности, а затем резкое снижение ее, что свидетельствует о приближении диаметра заряда к критическому. На рис. 2 нанесены также значения скорости детонации для малых плотностей заряжения, рассчитанные на ЭВМ с использованием уравнения состояния идеального газа.

Ниже приведены расчетные значения параметров детонации для плотностей $0,01—0,05 \text{ г/см}^3$ (v_0 — начальный удельный объем, u — массовая скорость, p — давление):

V_0 , л/кг	D , м/с	u , м/с	T , К	p , атм
100	2026	873	1831	176
80	2028	874	1832	220
60	2030	874	1835	293
40	2031	876	1838	440
20	2032	876	1843	879

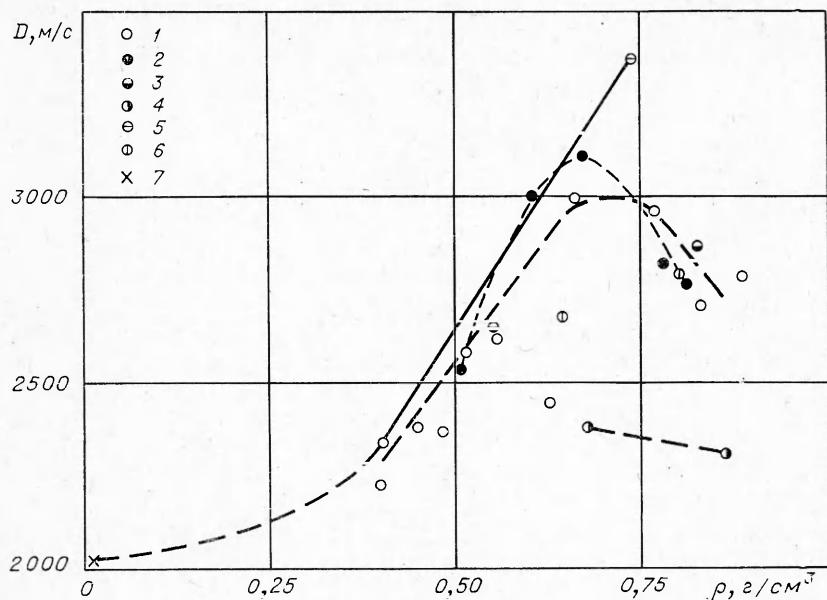


Рис. 2. Влияние плотности заряда (стальная оболочка) на скорость детонации азида аммония.

d/l , мм: 1 — 10/20; 2 — 20/20; 3 — 20/40; 4 — 10/10; 5 — 40/30; 6 — 20/15; 7 — расчет.

Полученные экспериментальные данные позволяют отнести азид аммония к группе слабых ВВ, обладающих способностью к значительному бризантному воздействию вследствие большого объема газообразных продуктов взрыва.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
9/II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Сарнер. Химия ракетных топлив. М., «Мир», 1969.
2. T. Curtius. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 1890, 23, 3023.
3. T. Curtius. J. für praktische Chemie, 1898 (2), 58, 261.
4. P. Gray, T. C. Waddington. Research. Correspond, 1955, 8, 356.
5. W. C. Frost, J. C. Cothran, A. W. Browne. J. of the American Chemical Society, 1933, 55, 3516.
6. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. NBS — Technical Note, 1968.
7. B. L. Evans, A. D. Joffe, P. Gray. Chem. Rev., 1959, 59, 4, 515.
8. Термические константы веществ. Вып. III. М., 1968.
9. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen, 4 Teil, Springer — Verlag, 1961.
10. P. Gray, T. C. Waddington. Proceed. Royal Soc., 1956, A235, 106.
11. M. L. Medard. Mémorial de l'artillerie Francaise, 1954, 28, 108.
12. Berthelot, Mationon. Ann. Chim. Phys., 1892, 27, 289; 1893, 28, 126.
13. R. Vach. Z. Phys. Chem., 1892, 9, 241.
14. A. W. Browne, A. E. Houleham. J. of the American Chemical Society, 1911, 33, 1742.
15. Г. С. Яковлева, Р. Х. Курбангалина, Л. Н. Стесик. ФГВ, 1974, 10, 2, 270.