

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ТОПЛИВА НА ПАРАМЕТРЫ ДЕТОНАЦИИ АММИАЧНО-СЕЛИТРИАНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Результаты многолетнего опыта показывают, что чистый нитрат аммония имеет меньшую способность к детонации и более низкие параметры взрыва по сравнению со взрывчатыми материалами, содержащими органические вещества или металлическую пыль.

В польской горно-добывающей промышленности применяются два вида взрывчатых веществ (ВВ), представляющие смесь аммиачной селитры и органических веществ: аммонита и игданита. Органическими добавками для аммонитов являются твердые вещества. Однако игданит содержит кроме аммиачной селитры 5 % масел.

В научной литературе отсутствуют комплексные исследования детонационных параметров смесей нитрата аммония с твердым органическим топливом. В [1—4] приведены результаты экспериментов, которые иллюстрируют зависимость взрывчатых свойств смесей нитрата аммония с органическими добавками (мочевина, уротропин) от содержания отдельных компонентов.

В настоящей работе представлены результаты измерения критического диаметра и скорости детонации аммиачно-селитриных двух- и трехкомпонентных взрывчатых смесей, содержащих следующие вещества с отрицательным кислородным балансом: мочевина  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , сорбит  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$ , маннит  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ , пентаэритрит  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  и нитрат гуанидина  $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$  (табл. 1).

Двухкомпонентные смеси содержали (кроме органического топлива) нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , а трехкомпонентные — дополнительно алюминиевую пыль.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и органические виды топлива имели примерно одинаковую зернистость 0,06—0,3 мм (через сито с размерами очка 0,2 мм проходило 54 % вещества). Проведены также эксперименты с применением гранулированной мочевины размером гранул 1,2—2 мм. Применяемая пластинчатая алюминиевая пыль имела удельную поверхность 5000  $\text{см}^2/\text{г}$ .

Скорости детонации  $D$  измеряли в стальных трубах с толщиной стенок 3 и внутренним диаметром 36 мм, длина зарядов 300 мм. Промежуточный детонатор выполнен из 10 г пластичного взрывчатого материала ( $\rho_0 = 1,5 \text{ г/см}^3$ ,  $D = 7100 \text{ м/с}$ ). Измерение критического диаметра  $d_{кр}$  проводили методом телескопического заряда. Все смеси имели одинаковую пористость 47 %, которая выбрана из технологических условий, а также факта, что при таком содержании воздуха смеси имели скорости детонации, близкие к максимальной ( $\rho_0 \leq 0,05 \text{ г/см}^3$ ).

Таблица 1

Свойства	Топливо				
	Мочевина $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Пентаэритрит $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	Сорбит $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$	Маннит $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	Нитрат гуанидина $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$
Кислородный баланс, %	—80,0	—141,0	—114,2	—114,2	—26,2
Температура плавления, К	405	533	369	439	487
Стехиометрический состав с аммиачной селитрой	20/80	12,5/87,5	15/85	15/85	45/55
Максимальное тепловыделение в смеси с аммиачной селитрой, кДж/кг	3095	3652	3596	2552	3434

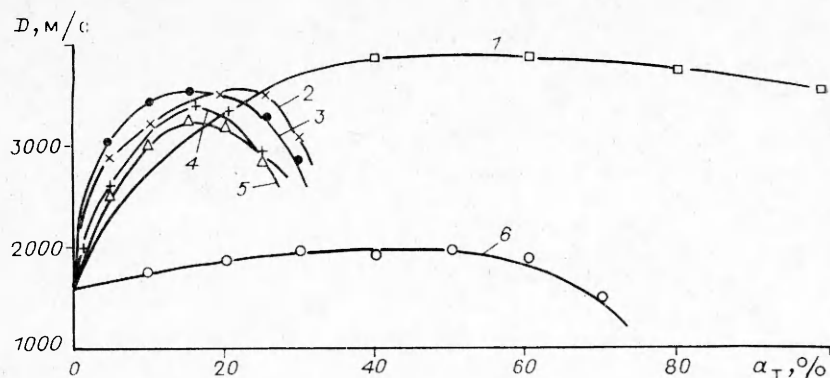


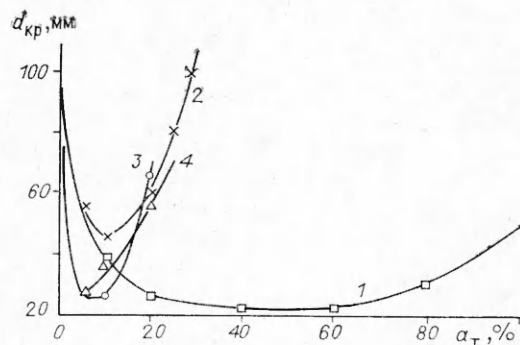
Рис. 1. Зависимость скорости детонации смесей нитрата аммония с органическим топливом от содержания компонентов (1 —  $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$ , 2 —  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , 3 —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ , 4 —  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$ , 5 —  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$ , 6 —  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (гранулы)).

### Двухкомпонентные смеси

Результаты измерения исследуемых параметров для бинарных смесей приведены на рис. 1, 2. Максимальные значения  $D$  смесей  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с органическими видами топлива, кроме случая использования нитрата гуанидина и гранулированной мочевины, незначительно отличаются. Незначительно также разнятся от  $D_{\text{max}}$  соответствующие величины, полученные в аналогичных условиях для аммонала [5], несмотря на большое отличие количества тепла и температуры взрыва для обоих типов ВВ. Это свидетельствует о низкой реакционной способности пыли  $\text{Al}$  в зоне реакции детонационной волны по сравнению с органическим топливом, а также об отсутствии непосредственной связи между теплотой взрыва и скоростью детонации у взрывчатой системы топливо — окислитель. Большое количественное различие в случае смесей, содержащих  $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$ , по сравнению с другими видами топлива объясняется взрывчатыми свойствами обоих компонентов. Однако на скорость детонации смесей, содержащих гранулированную мочевины, влияет в основном размельчение топлива.

Вместе с тем результаты экспериментов показали большие количественные различия зависимости  $d_{\text{кр}}(a_T)$  для исследуемых видов топлива, а также отсутствие корреляции между величинами  $d_{\text{кр}}$  и  $D$ , которая имеет место при применении ВВ без добавок, но не подтвержденных при исследовании аммонала и гуанидина. Минимальные значения  $d_{\text{кр}} = 22$  мм получены для смесей, содержащих кроме  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  нитрат гуанидина. Эта величина незначительно отличается от  $d_{\text{кр}} = 26$  мм для смесей, содержащих маннит и пентаэритрит. Минимальные критические диаметры во всех исследуемых случаях находятся в пределах, характерных для смесей с положительным кислородным балансом. Это показывает, что детонацию инициирует реакция, в результате которой образуется

Рис. 2. Зависимость критического диаметра смесей  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и органических веществ от содержания компонентов (обозначения см. рис. 1).



кислород, затем реагирующий с другими атомами и частицами. В анализируемых условиях такой реакцией образования кислорода может быть только разложение  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Если смесь состоит из топлива и окислителя, то в зоне реакции каждый из компонентов может оставаться в твердой фазе, расплавиться или газифицироваться. Следовательно, могут возникнуть варианты систем [6]:

1. Твердая фаза + твердая фаза.
2. Твердая фаза + жидкость.
3. Твердая фаза + газ.
4. Жидкость + жидкость.
5. Жидкость + газ.
6. Газ + газ.

Концентрация реагентов в зоне реакции влияет на кинетику реакции, а также на ширину ее зоны. Наиболее быстро смешиваются компоненты в случае, когда топливо и окислитель или продукты их разложения находятся в газообразном состоянии и реакция идет за счет диффузии. Можно предположить, что при детонации смеси топливо — окислитель основным будет вариант 6, т. е. газ + газ.

Как для смесей аммонала, гуанидина и ВВ, содержащих ПХА [5, 7, 8], детонация смеси нитрата аммония и органического топлива инициируется в очагах, находящихся главным образом в местах поверхностных дефектов кристаллов окислителя, которые играют роль активных центров химических реакций [9, 10]. Во время термического разложения нитрата аммония возникают активные радикалы и атомы, которые могут реагировать с находящимися вблизи частицами органического топлива или продуктами их пиролиза, в результате этих реакций выделяется определенное количество тепла, которое дополняет тепло, генерируемое во время экзотермического разложения взрывчатого окислителя. Поэтому смесь  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с органическим топливом имеет более высокую теплоту взрыва (до определенного значения доли органического топлива в смеси) по сравнению с чистым окислителем. Физическое проявление этого факта — увеличение  $D$  и уменьшение  $d_{кр}$  для систем окислитель — органическое топливо по сравнению с такими же параметрами окислителя.

Поскольку количество тепла, выделяющееся в зоне реакции, зависит главным образом от реакции между компонентами ВВ, большое значение имеют склонность к реакции, тепловая стабильность и калорийность топлива. С уменьшением стабильности и повышением калорийности топлива увеличиваются скорости реакций. Такое допущение правильно, если кристаллы топлива имеют приблизительно одинаковую зернистость. Однако полученную разницу скоростей детонации и критических диаметров смесей, содержащих различные виды топлива, нельзя объяснить только критериями термической стабильности и калорийности топлива. Предполагается, что существуют еще и другие факторы, которые вместе с названными определяют величины исследуемых параметров. Один из таких факторов — дефекты строения кристаллов топлива. При объяснении детонации систем окислитель — топливо обращали внимание только на дефекты строения гранул окислителя и не рассматривали дефекты строения частиц топлива. В результате перемещения УВ при наличии кристаллографических дефектов могут возникнуть на поверхности или внутри поликристаллов топлива области повышенной температуры, в которых инициируется газификация вещества. Возникающие таким образом газообразные соединения быстрее проникают в зону реакции с продуктами разложения окислителя и в результате этого тепло, выделяемое при их сгорании, непосредственно интенсифицирует УВ, генерирующуюся в ВВ, что, в свою очередь, увеличивает скорость распространения детонации.

Количественно отличный ход зависимости от содержания нитрата гуанидина от других исследованных вариантов вызван небольшим влия-

нием реакций продуктов разложения на конечный тепловой баланс реакции взрыва. Доминирующую роль играют реакции разложения компонентов. Рост величины  $D$  наиболее экзотермического компонента  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$  составляет  $\sim 300$  м/с, однако для других видов топлива, например мочевины и маннита,  $\Delta D_{\text{max}} \approx 2000$  м/с.

Величина  $\Delta D_{\text{max}} = 400$  м/с получена в экспериментах со смесями, содержащими гранулированную мочевины. В связи с большой величиной гранул реакция продуктов ее газификации с продуктами разложения нитрата аммония затруднена и может произойти только в зоне разрежения, а тепло, выделяющееся при этом, не передается для поддержания УВ. Ведущей реакцией является взрывное разложение окислителя.

В случае смесей, содержащих мелкокристаллическое невзрывчатое топливо, содержание топлива более 30 % привело к исчезновению взрывчатых свойств в условиях эксперимента (стальная труба 36/42 мм). В случае же применения гранулированной мочевины детонация имела место для взрывчатых материалов, содержащих до 70 % этого компонента. Это не только подтверждает долевое участие гранулированной мочевины в процессах, происходящих в зоне реакции ДВ, но также селективности этого явления в условиях детонации смесей. Компоненты здесь участвуют в процессах только в определенной степени. Остальная же их часть ведет себя химически и (или) физически нейтрально.

### Трехкомпонентные взрывчатые вещества

Анализ результатов исследования параметров детонации двухкомпонентных ВВ однозначно указывает на реагирование компонентов смесей в зоне химической реакции ДВ. Добавка третьего компонента в зависимости от его свойств должна модифицировать взрывчатые свойства исходного ВВ. Эксперименты проведены со смесями, содержащими  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , органическое топливо и алюминиевую пыль в количестве 3, 6, 10 и 14 %. Результаты экспериментов представлены на рис. 3—5.

Присутствие во взрывчатой смеси двух видов топлива (органического и алюминиевой пыли) с различными физико-химическими свойствами не изменяет качественно зависимость  $D(a_T)$  по сравнению с полученными зависимостями для ВВ, содержащими один вид топлива. При

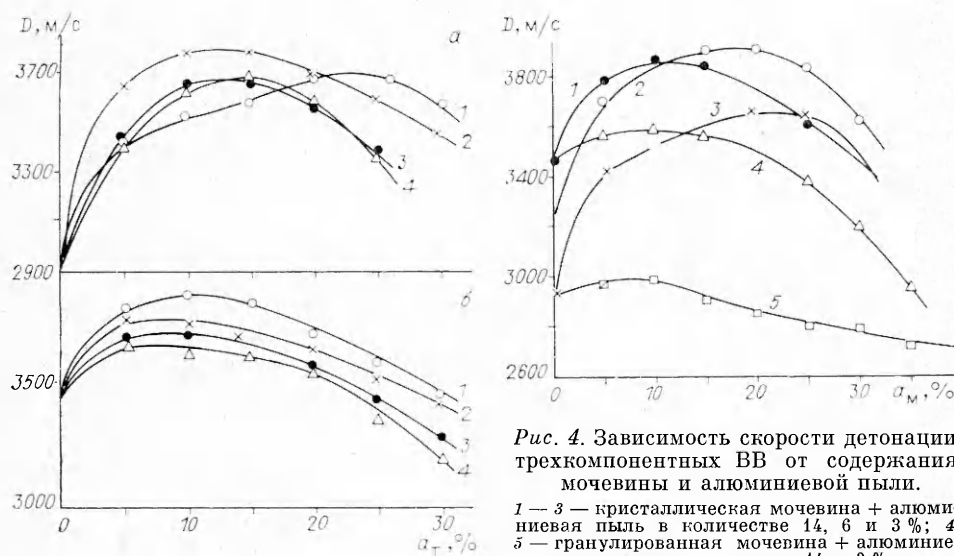


Рис. 3. Зависимость скорости детонации трехкомпонентных смесей, содержащих 3 (а) и 14 % (б) алюминиевой пыли, от содержания мочевины (1) маннита (2), сорбита (3) и пентаэритрита (4).

Рис. 4. Зависимость скорости детонации трехкомпонентных ВВ от содержания мочевины и алюминиевой пыли. 1—3 — кристаллическая мочевины + алюминиевая пыль в количестве 14, 6 и 3 %; 4, 5 — гранулированная мочевины + алюминиевая пыль в количестве 14 и 3 %.

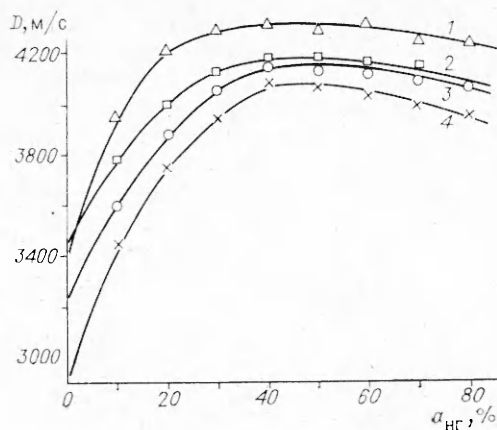


Рис. 5. Зависимость скорости детонации трехкомпонентных ВВ от содержания  $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$  и  $\text{Al}$  (пыль) в количестве 10 (1), 14 (2), 6 (3) и 3% (4).

постоянном содержании алюминиевой пыли добавка органического топлива приводит вначале к росту  $D$ , а затем после достижения  $D_{\text{max}}$  этот параметр уменьшается вплоть до исчезновения детонации. Прирост скорости детонации  $\Delta D$  наблюдается в смесях нитрата аммония с топливом и аммоналом [5]. В табл. 2 приведены значения  $\Delta D$  трехкомпонентных ВВ по сравнению с бинарными смесями, определенные следующим образом:

$$\Delta D_1 = D_{\text{ВВТ}} - D_{\text{АА}}, \quad \Delta D_2 = D_{\text{ВВТ}} - D_{\text{АО}},$$

где  $D_{\text{ВВТ}}$  — скорость детонации трехкомпонентных смесей;  $D_{\text{АА}}$  — скорость детонации аммонала, содержащего аналогичное количество алюминиевой пыли как и в трехкомпонентной смеси;  $D_{\text{АО}}$  — скорость детонации смеси  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и органического топлива, содержащей такое же количество топлива, как в трехкомпонентном ВВ.

Из представленных данных следует несколько общих выводов, которые справедливы для всех невзрывчатых видов органического топлива.

1. Максимальные скорости детонации имели смеси с близким суммарным содержанием обоих видов топлива; в случае ВВ, содержащих топливо с большим отрицательным кислородным балансом (сорбит, маннит, пентаэритрит), количество топлива составляет 15–20%, а при использовании мочевины — 23–26%.

2. С ростом содержания алюминиевой пыли в смеси увеличивается  $\Delta D_2$ , а  $\Delta D_1$  уменьшается. Имеются небольшие отклонения от этого правила, которые не нарушают его универсальности.

Полученные значения  $D$  и их приращения  $\Delta D_1$  и  $\Delta D_2$  — есть следствие механизма химических реакций в ДВ. В зоне химической реакции идут процессы взаимного реагирования компонентов смеси, а точнее, продуктов пиролиза. Могут происходить два основных комплекса реакций: между продуктами разложения нитрата аммония и веществами, возник-

Т а б л и ц а 2

Состав трехкомпонентных ВВ, %						$\Delta D_1$ , м/с	$\Delta D_2$ , л' с
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{Al}$ (пыль)	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$		
77	3	20	—	—	—	730	90
74	6	20	—	—	—	650	330
75	10	15	—	—	—	500	500
76	14	10	—	—	—	600	400
82	3	—	15	—	—	840	220
84	6	—	10	—	—	710	460
85	10	—	5	—	—	480	820
81	14	—	5	—	—	290	700
82	3	—	—	15	—	750	130
84	6	—	—	10	—	440	210
80	10	—	—	10	—	300	220
81	14	—	—	5	—	200	1100
82	3	—	—	—	15	720	270
84	6	—	—	—	10	430	440
80	10	—	—	—	10	380	540
81	14	—	—	—	5	230	1060

Таблица 3

Состав трехкомпонентного ВВ, %			$\Delta D_1$ , м/с	$\Delta D_2$ , м/с
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	Al (пыль)	$\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$		
57	3	40	1060	130
34	6	60	920	170
30—50	10	40—60	880	190
36—46	14	40—50	720	—20

кающими в результате пиролизного разложения органического топлива и алюминия. В определенных специфических случаях также возможна реакция Al с продуктами разложения органического топлива.

Основная проблема состоит в конкуренции отдельных групп реакций. Анализируя величины  $\Delta D_1$  и  $\Delta D_2$ , можно сделать общий вывод, что первичной реакцией является окисление Al продуктами термического распада  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Выделяющееся тепло приводит к интенсификации разложения органического топлива и делает возможным его участие в химических процессах головной части ДВ. Вклад реакции окисления топлива в энергетический баланс в зоне химических реакций ДВ зависит от количества алюминиевой пыли и зернистости топлива. С увеличением количества Al уменьшается его участие в энергетическом балансе, что подтверждается уменьшением величины  $\Delta D_1$ .

Вместе с тем рост зернистости органического топлива приводит к замедлению скорости его разложения, в результате чего снижается  $\Delta D_1$ . Небольшие значения  $\Delta D_1$  характеризуют смеси, содержащие гранулированную мочевины (см. рис. 4). Из анализа зависимости  $D(a_T)$  при одинаковом количестве алюминиевой пыли следует, что топливо, применяемое в виде больших гранул, принимает незначительное участие в экзотермических реакциях в передней части детонационной волны. Остальная часть топлива отбирает тепло из зоны реакции химическим путем (эндотермический пиролиз) или физическим (повышение температуры топлива).

Влияние добавки  $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$  к аммоналу на скорость детонации трехкомпонентной смеси качественно аналогично использованию других видов органического топлива (см. рис. 5). Однако количественные отличия  $D_{\max}$  и  $\Delta D_1$  значительны. Величина  $D_{\max} = 4320$  м/с получена для смесей, содержащих 10 % Al (пыль), а также 40 и 60 %  $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$  (нитрат аммония дополнял состав до 100 %).

Трехкомпонентные смеси с другими видами органического топлива имели  $D_{\max} = 3900$  м/с. В случае смесей, содержащих  $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$ , наблюдался большой прирост скорости детонации  $\Delta D_1$  (табл. 3). В табл. 3 не приведены значения  $\Delta D_2$ , так как на основе полученных результатов невозможно точно определить, при каком содержании  $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$  достигается  $D_{\max}$ .

Для анализа детонации трехкомпонентных ВВ введен параметр

$$\Delta D_3 = D_{\text{ВВТ}} - D_{\text{НГ}},$$

где  $D_{\text{НГ}}$  — скорость детонации гуанидина, содержащего такое же количество алюминиевой пыли, как и трехкомпонентная смесь. Большие значения  $D_{\max}$  и  $\Delta D_1$  обусловлены взрывными свойствами  $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$ , термохимическим проявлением чего являются большая температура и тепло взрыва ВВ, содержащих это топливо. В противоположность эндотермическому характеру процесса пиролиза невзрывчатого топлива высокотемпературное разложение нитрата гуанидина — процесс экзотермический.

Интенсификация взрывного процесса трехкомпонентных смесей, содержащих нитрат гуанидина, обусловлена реакцией между Al и продуктами разложения  $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$ , что не имело места в случае применения других видов топлива. Величина  $\Delta D_3 \approx 0$  указывает, что именно реакция между Al и продуктами распада  $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$  приоритетна. Другие реакции при этом менее существенны, а при высоком (>14 %) содержании алюминиевой пыли они отрицательно влияют на энергетический баланс в ДВ.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2814555 США/W. H. Rinkenbach, W. J. Carol. — 1957.
2. Пат. 299960 Испания/H. M. Hurtado. — 1964.
3. Пат. 1014071 Великобритания/W. E. Gordon. — 1965.
4. Пат. 3166555 США/W. E. Gordon. — 1965.
5. Maranda A., Papinski A., Wlodarczyk E. // Biul. WAT. — 1988. — 37, N 6.
6. Бахман Н. П. // Докл. АН СССР. — 1961. — 137, 1141.
7. Боболев В. К., Карпухин И. А., Теселкин В. А. О механизме возбуждения взрыва ударом в смесях перхлората аммония с горючими добавками // ФГВ. — 1971. — 7, № 2. — С. 261—264.
8. Карпухин И. А., Боболев В. К., Балинец Ю. М. и др. О некоторых особенностях возбуждения взрыва ударом и детонационной способности смесей окислитель — горючее // ФГВ. — 1979. — 15, № 2.
9. Манелис Т. Б., Рубцов Ю. И., Раевский А. Б. Механизм термического разложения неорганических окислителей // ФГВ. — 1970. — 6, № 1.
10. Болдырев В. Б. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. — Томск: ТГУ, 1963

г. Варшава

Поступила в редакцию 3/Х 1989,  
после доработки — 2/III 1990

УДК 539.4 : 623.565

В. А. Одинцов

### РАСШИРЕНИЕ ЦИЛИНДРА С ДОНЬЯМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОДУКТОВ ДЕТОНАЦИИ

Определены асимптотические скорости цилиндрической оболочки и ее доньев при равновесном расширении первоначально покоящихся продуктов детонации. Из баланса энергии при разлете получены аналитические выражения для скоростей, представляющие обобщения известных формул Покровского и Станюковича.

Известны асимптотические формулы Покровского — Джерни

$$v_0 = \frac{D}{2} \sqrt{\frac{\beta}{2 + \beta}}$$

и Станюковича

$$v_0 = \frac{D}{2\sqrt{2}} \sqrt{\frac{3\beta}{3 + \beta}}$$

( $\beta = C/M$  — отношение масс ВВ и металла) для определения радиальной скорости бесконечно длинной оболочки без прочности, ускоряющейся под действием равновесно расширяющихся из состояния первоначального покоя продуктов детонации (ПД).

В том же предположении о равновесном расширении ПД, т. е. мгновенном выравнивании давления внутри оболочки, могут быть получены выражения для оболочки конечной длины  $L$  с массой  $M$ , имеющей донья (крышки) с массами  $m_1, m_2$  и заряд ВВ массой  $C$  (рис. 1). Предполагается, что за время разгона заметного изменения конфигурации оболочки не происходит. В конце разгона оболочка приобретает радиальную скорость  $v_0$ , а донья — осевые скорости  $v_1, v_2$ .

Баланс энергии в конце разгона имеет вид

$$\frac{Mv_0^2}{2} + \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} + W_r + W_z = CQ_v, \quad (1)$$

$W_z, W_r$  — кинетическая энергия осевого и радиального движения ПД;  
 $Q_v$  — удельная теплота взрыва;

$$W_r = \int_C \frac{u^2}{2} dC = \pi L \rho_0 \int_0^{r_0} u^2(r) r dr = \zeta C v_0^2,$$