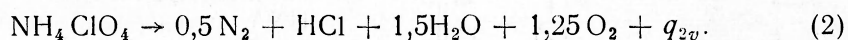
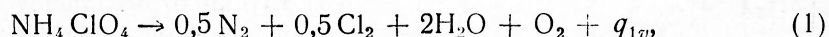


**НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ
О ДЕТОНАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ**

В. А. Горьков, Р. Х. Курбангалина
(Москва)

Перхлорат аммония (ПХА) на практике применяется широко как окислитель. Изучение взрывчатых свойств перхлората аммония представляет интерес как для практики, так и для теории, поскольку он способен к детонации. Теплоту взрыва ПХА оценим для следующих двух уравнений:



При расчете на 1 кг ПХА $q_{1v} = 406$ и $q_{2v} = 350$ ккал. Термодинамические данные взяты из таблиц Медара [1]. Таким образом, теплота взрыва ПХА мала и близка к теплоте взрыва аммиачной селитры. Уравнения (1), (2) не являются истинными уравнениями превращения ПХА; на самом деле, состав продуктов при взрыве будет более сложен, так как возможно появление и других газов (например, N_2O , NH_3), диссоциация хлора, H_2O и HCl , образование которых приведет к снижению теплоты реакции. Значение теплоты взрыва, рассчитанное по уравнению распада (1), является максимальным.

В данной работе приводятся результаты экспериментального изучения величины критического диаметра устойчивой детонации ПХА в зависимости от начальной температуры, от содержания воды, плотности и от размера частиц. Вся работа, за исключением случая разной дисперсности, была проведена с тонкоизмельченным перхлоратом аммония, просеянным через капроновое сито с размером ячеек 70 ± 10 мк. Несмотря на соблюдение постоянной технологии приготовления измельченного ПХА, опыты показали разницу в критических диаметрах из различной партии; наиболее четко эта разница наблюдалась для партий, измельченных летом и зимой (зимой меньше, летом больше). Предполагаемая причина — различная дисперсность ПХА. Возможно, что летом из-за высокой относительной влажности воздуха перхлорат аммония при помолу увлажняется больше, чем зимой, и поэтому измельчается несколько хуже. Влажность ПХА сразу после помола зимой составляла 0,01, а летом 0,05%.

Величина критического диаметра в стеклянной оболочке и при плотности заряда $1,1 \text{ г/см}^3$ для летней партии ПХА была равна ~ 31 мм, а для зимней ~ 23 мм. Измельченный и просеянный порошок хранили в

эксикаторе над хлористым кальцием. В опытах в качестве оболочки для зарядов использовали тонкий целлофан, стекло и тонкую (0,15 мм) медную фольгу. Заряды цилиндрической формы малой плотности изготовляли ручной набивкой, наполняя оболочку порционно. Длина зарядов в большинстве случаев равнялась 8—10 диаметрам заряда.

Инициирование зарядов осуществляли с помощью промежуточного инициатора — порошкообразного гексогена насыпной плотности. Прохождение детонации фиксировалось с помощью прибора СФР, а в некоторых случаях по деформации металлической пластины, подложенной под заряд. При одинаковой плотности заряда величина критического диаметра ПХА в тонком целлофане на 4—5 мм выше, а в медной фольге на 4—5 мм ниже, чем в стекле. Скорость детонации при плотности заряда $1,1 \text{ г/см}^3$ вблизи критического диаметра была равна $2200 \pm \pm 200 \text{ м/сек}$.

1. В опытах по исследованию влияния начальной температуры на критический диаметр использовались трубки либо стеклянные, либо из медной фольги. При температуре $+240^\circ\text{C}$ перхлорат аммония переходит [2] из одной кристаллической модификации в другую. Этот переход совершается значительным уменьшением плотности кристалла — от $1,95$ до $1,76 \text{ г/см}^3$, т. е. увеличением объема. В настоящих опытах при приближении к температуре $+240^\circ\text{C}$ стеклянные трубки разрывались

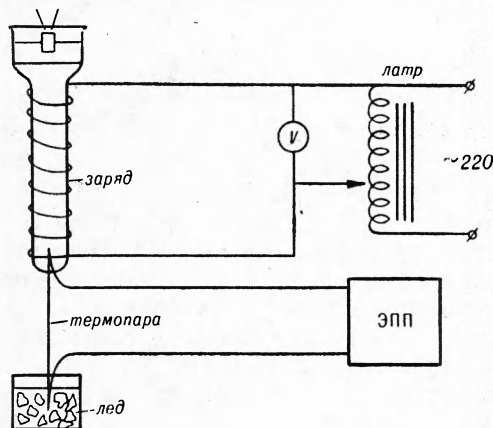


Рис. 1. Схема опытов по определению влияния начальной температуры на критический диаметр ПХА.

на месте спая (нижняя часть трубки отрывалась от верхней вороночной и падала до подрыва заряда). Поэтому заряды с ПХА нагревали только до $+220^\circ\text{C}$. Для обогрева зарядов ПХА в стеклянных трубках применялась нихромовая проволока, намотанная на наружную поверхность трубки (рис. 1). Заряды ПХА в оболочке из медной фольги обогревались в трубчатом обогревателе. Перед взрывом такой обогреватель убирался.

Температура перхлората измерялась в обоих случаях термопарой, расположенной снизу по оси заряда. Результа-

ты опытов приводятся на рис. 2. С ростом начальной температуры критический диаметр ПХА заметно уменьшается, например, у предварительно нагретого до $+200^\circ\text{C}$ критический диаметр в два раза меньше, чем при $+20^\circ\text{C}$. Экспериментальные данные зависимости критического диаметра от его начальной температуры описываются формулой

$$d_{i_{кр}} = k \frac{e^{\frac{E}{R(T+t)}}}{T+t} \text{ см.} \quad (3)$$

Сплошные кривые на рис. 2 соответствуют формуле (3) при $T=1600$ — 1700°K и $E=20 \text{ ккал/моль}$; t — начальная температура ПХА в $^\circ\text{C}$. Коэффициент k оценивали, используя экспериментальные значения $d_{i_{кр}}$. $k \approx 8,34 \text{ см}$ при $T=1600^\circ\text{K}$; $k \approx 11,95 \text{ см}$ при $T=1700^\circ\text{K}$.

Температура 1600—1700°K и энергия активации 20 ккал/моль, несомненно, имеют физический смысл и относятся главным образом к начальным процессам возбуждения и распространения детонационного превращения. Формула (3) имеет много общего с формулой Андерсена и др. [3], предложенной им для оценки времени (скорости) сублимации

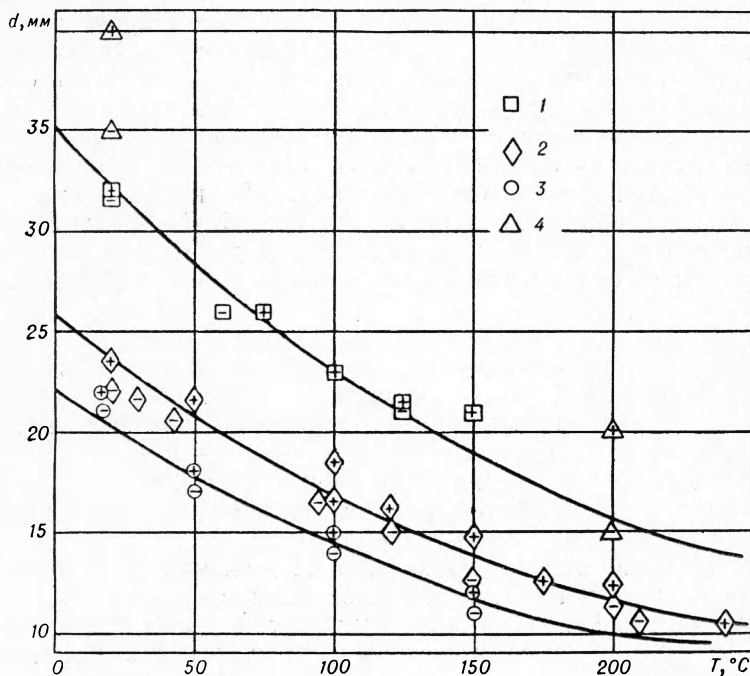


Рис. 2. Зависимость критического диаметра ПХА от начальной температуры (+ — прохождение устойчивой детонации, — — затухание).

1 — заряды 1-й (летней) партии в стекле; 2 — заряды 2-й (зимней) партии в стекле; 3 — заряды 2-й партии в медной фольге; 4 — заряды 2-й партии плотностью 1,3 г/см³.

при пиролизе. Это сходство не является подтверждением точки зрения Андерсена, так как еще многие другие процессы, кроме сублимации, зависят от температуры по экспоненциальному закону: время воспламенения (период индукции), скорость горения частиц, скорость самой химической реакции и ряда других процессов. Кроме того, величина E , равная 20—21 ккал/моль, принятая Андерсеном как теплота сублимации ПХА, требует уточнения.

Величина критического диаметра [4] зависит от времени химической реакции ВВ, а время химической реакции — от температуры, при которой начинается и происходит детонационное разложение. Предварительный нагрев взрывчатого вещества вносит в систему дополнительное тепло. Например, избыточное теплосодержание нагретого до +200°С перхлората аммония равно, по данным [5], 50 ккал/кг. Теплота взрыва ПХА при +200°С будет уже не 400, а $400 + 50 = 450$ ккал/кг, т. е. на 12% выше. Соответственно увеличатся и температуры в ударной и детонационной волне. Для проверки правильности изложенного выше было поставлено несколько разведочных опытов с ПХА, содержащим незначительные количества горючих — сажи, гексогена. При этом количество горючих подбиралось так, чтобы теплота взрыва смесей бы-

ла около 450—460 ккал/кг, т. е. была равна теплоте взрыва ПХА, нагретого до +200°С. Опыты показали, что при этих незначительных добавках горючего критический диаметр заметно уменьшается. Для смесей ПХА+сажа (99,1 : 0,9) и ПХА+гексоген (97,6 : 2,4) критический диаметр при комнатной температуре оказался равным 14—15 мм, а чистого перхлората при тех же условиях — 23 мм и при +200°С — 11—12 мм. Бóльшая величина критического диаметра смесей обусловлена, по-видимому, неравномерным распределением компонентов в смеси. Если при равномерном распределении частиц горючего в смеси будет наблюдаться такое различие в критических диаметрах, то можно заключить, что предварительный нагрев взрывчатого вещества благодаря прогреву частиц по всей толщине создает более благоприятные условия для детонационного превращения. Можно полагать, что примерно такое же поведение при нагревании будет наблюдаться для аммиачной селитры и подобных окислителей и ВВ, т. е. критический диаметр для них будет уменьшаться с повышением начальной температуры.

Исходя из опытных данных по уменьшению критического диаметра ПХА с повышением начальной температуры, следует еще раз подчеркнуть, что большой критический диаметр при обычных условиях у таких ВВ обусловлен тем, что мала теплота взрыва, следовательно, низки температуры. Незначительное введение тепла в систему (предварительный нагрев или добавка горючего) заметно повышает детонационную способность; это говорит о том, что эти системы способны к очень быстрым превращениям при повышенных температурах.

2. Опыты по исследованию влияния содержания воды на величину критического диаметра ПХА были проведены в зимний период с партией ПХА, измельченной зимой. Критический диаметр сухого ПХА, уплотненного до $\sim 1,2 \text{ г/см}^3$ в целлофановой трубке, был равен $\sim 28 \text{ мм}$.

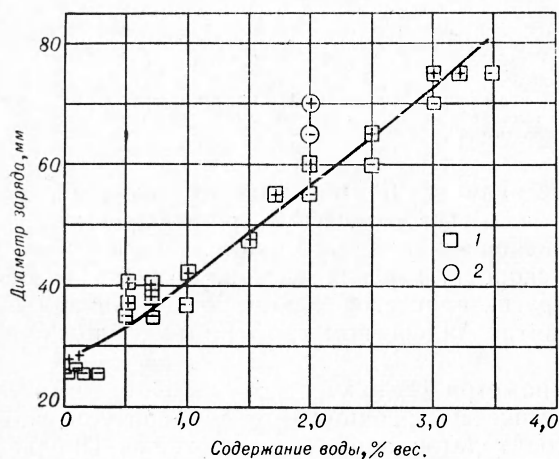


Рис. 3. Зависимость критического диаметра ПХА от содержания воды.

1 — ПХА из 2-й партии; 2 — ПХА из 1-й партии.

Из рис. 3 видно, что уже незначительное количество влаги в перхлорате аммония сказывается на его критическом диаметре, а при содержании 2% влаги критический диаметр устойчивого распространения детонации в два раза больше, чем для сухого. Это связано, по-видимому, с затратой тепла в первую очередь на нагрев воды, т. е. с пониже-

Испытания проводились в теплом помещении при температуре $+20 \pm 3^\circ \text{C}$.

Перхлорат аммония смешивался с водой небольшими порциями непосредственно перед набивкой заряда. Длина зарядов вместе с промежуточным инициатором составляла 26—30 см, длина основной части заряда — 22—25 см. В трубку насыпался влажный ПХА, на него тонкий слой гексогена (промежуточный инициатор), затем сухой перхлорат аммония слоем 3 см, снова слой гексогена и ставился капсуль-детонатор.

нием температуры, а тем самым с затруднением воспламенения и замедлением скорости реакции.

Влияние воды на критический диаметр более сильно должно сказываться в случае ПХА, аммиачной селитры и смесевых ВВ на их основе. Поскольку перхлорат аммония и аммиачная селитра растворимы в воде, то вода, добавленная к этим ВВ, равномерно тонким слоем распределится вокруг их частиц. Молекулы воды прогреваются раньше, так как они снаружи частиц ВВ и отнимут больше тепла, чем в случае капельного распределения или какого-либо другого типа неравномерного распределения. Для сравнения были проделаны опыты с порошкообразным тротилом (рис. 4). Величина критического диаметра

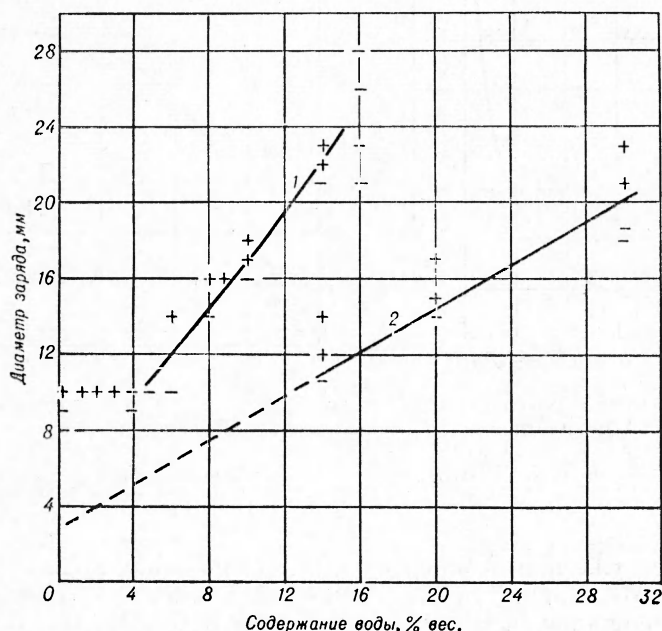


Рис. 4. Зависимость критического диаметра тротила (частицы полидисперсные, меньше 200 μ) от содержания воды.
1 — плотность зарядов 0,9 $г/см^3$; 2 — плотность зарядов 1,33 $г/см^3$.

тротила начинает изменяться лишь при значительном содержании воды. Например, добавка до 4% воды (плотность заряда 0,9 $г/см^3$) практически не влияет на величину критического диаметра, а добавление 12% воды увеличивает его в 2 раза. Для перхлората аммония добавка уже 2% воды приводила к повышению критического диаметра в 2 раза. По этим предварительным данным более значительный рост критического диаметра для тротила с плотностью 0,9 $г/см^3$ намечается при содержании в зарядах более 15% воды.

Для зарядов плотностью 1,33 $г/см^3$ было снято несколько точек при изменении содержания воды от 15 до 30%. Если в тротиле содержится 30% воды, то при диаметре заряда (оболочка — стекло) ~ 20 мм детонация распространяется устойчиво. Это примерно в 5 раз больше критического диаметра для сухого тротила при той же плотности.

Как уже говорилось ранее (см. рис. 3), $d_{кр}$ для летней партии выше, чем для зимней. Эта закономерность сохраняется, по-видимому, и в случае увлажненного ПХА. Следует здесь отметить, что установленные абсолютно точных значений критического диаметра для ВВ в зави-

симости от содержания воды осложняется рядом факторов. При проведении этой работы надо добиться равномерного увлажнения ВВ, равномерного уплотнения ВВ по длине заряда, сохранить постоянной плотность заряда при разных содержаниях в ВВ воды и т. д.

Из проведенного для ПХА и тротила исследования следует, что содержание воды в ВВ приводит к увеличению величины критического диаметра, но при этом у низкокалорийных ВВ $d_{кр}$ начинает заметно

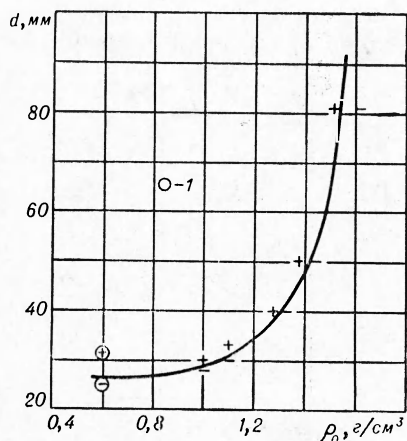


Рис. 5. Зависимость критического диаметра ПХА от плотности заряда.

1 — данные Андерсена и др. из работы [3].

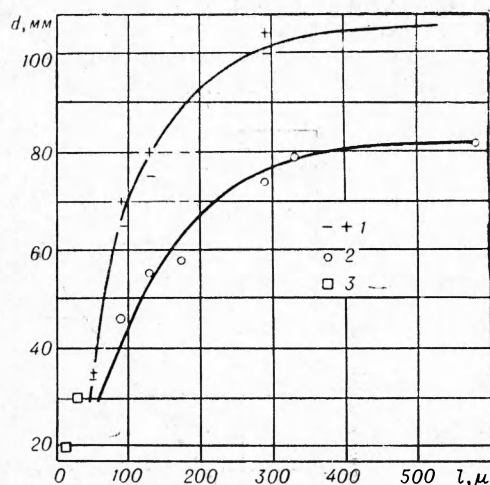


Рис. 6. Зависимость критического диаметра ПХА от размера частиц (плотность заряда $1,1 \text{ г/см}^2$).

1 — данные по цилиндрическим зарядам; 2 — данные по конусам; 3 — данные Андерсена и др. из работы [3].

увеличиваться уже при незначительных содержаниях воды, а у высококалорийных ВВ наличие воды начинает сказываться при несколько большем содержании, чем для низкокалорийных. Предсказать точную величину критического диаметра для ВВ, содержащего то или иное количество воды, пока невозможно.

3. Для определения зависимости критического диаметра перхлората аммония от плотности проводились опыты с зарядами, составленными из нескольких прессованных

Таблица 1

Плотность, г/см^3	Диаметр заряда, мм	Отношение длины заряда на диаметр	Результат: проходит (+), затухает (-)	Скорость детонации, м/сек
1,0	30	10	+	1850
1,0	28	10	-	—
1,1	33	9	+	2260
	30	9	-	—
1,28	40	6	+	2570
1,32	40	6	-	—
1,38	50	7	+	2790
1,44	50	5	-	—
1,51	80	3	+	3610
1,61	80	3	-	—

шашек, вложенных в целлофановую трубку (рис. 5, табл. 1). Высота отдельной шашки была равна диаметру. Для прессования шашек использовался, как и в предыдущих опытах, просеянный через 70-микронное сито сухой ПХА.

Как видно из данных табл. 1 и рис. 5, критические диаметры ПХА как и для аммиачной селитры растут с повышением плотности. Если экстраполировать кривую рис. 5 до плотности $1,95 \text{ г/см}^3$, то для ПХА $d_{кр} \approx 300 \text{ мм}$.

4. При изучении влияния размера частиц на $d_{кр}$ использовали сухой ПХА, просеянный через сита с ячейками разного размера (рис. 6, табл. 2). Точный гранулометрический анализ отдельных фракций не проводился. Опыты носят разведочный характер.

Таблица 2

Фракция, прошедшая через сито с отверстием (-), остаток на сите (+)	Наблюдаемые под микроскопом частицы, μ	Средний (условно) размер частиц, μ	Длина заряда, мм	Диаметр заряда, мм	Результат: прохождение (+), затухание (-)	Диаметр, до которого проходит детонация в конусном заряде, мм
0,07 ($\pm 0,01$)	10—80	50		32	+	
-0,11 (+0,07)	30—150	90	180	70 65	+ —	46 55
-0,153 (+0,11)	40—180	130	180	80 75	+	
-0,20 (+0,15)	50—240	175	200	80	—	58
-0,31 (+0,20)	80—400	290	200	105 100	— +	74
-0,40 (+0,31)*	150—500	330				80
-0,63 (+0,40)*	200—700	580				82

* Эти фракции были испытаны только в конусах.

Критический диаметр ПХА каждой фракции предварительно оценивался с помощью конусных зарядов. Угол при вершине конуса равен $7^\circ 40'$. Уточнение $d_{кр}$ проводилось путем подрыва цилиндрических зарядов ПХА. Как известно [6], в конусе получается заниженное значение критического диаметра. Так получилось (см. рис. 6) и для ПХА. Величина критического диаметра ПХА в начале довольно быстро, почти линейно, растет с укрупнением частиц; при дальнейшем укрупнении частиц повышение замедляется. В настоящих опытах длина зарядов была мала, поэтому замедление может быть связано частично с недостаточно точной оценкой критического диаметра.

ВЫВОДЫ

1. Величина критического диаметра ПХА зависит от начальной температуры по экспоненциальному закону.
2. Критический диаметр ПХА начинает повышаться уже при незначительных количествах воды, а для тротила это влияние начинается при содержании воды более 4%.
3. Исследована зависимость критического диаметра ПХА от начальной плотности и от размеров частиц.

Поступила в редакцию
12/1 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Medard. Memorial der l'Artillerie française, 1954, 28, 415.
2. И. Шумахер. Перхлораты, свойства, производство и применение. М., 1963, стр. 44.
3. W. H. Andersen, R. E. Peasante. Eighth symposium on combustion, 1962, 705.
4. Ю. Б. Харитон. Проблемы химической кинетики, горения и взрывов, вып. 1. М., изд-во АН СССР, 1947, стр. 7.
5. M. W. Evans, R. B. Beyer a. L. Meculley. J. chem. Physics., 1964, 40, 9, 2431.
6. Л. Н. Азбукина, А. Ф. Беляев. Физика взрыва. Сб. № 3. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 141.