

СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ЛИТЫХ ЗАРЯДОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ И КАРБАМИДА

Г. Д. Козак, А. В. Старшинов, О. Б. Литовка, С. В. Казакова

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, Kozak_GD@nm.ru

Рассмотрены взрывчатые и физико-химические свойства пористых смесей на основе аммиачной селитры, карбамида и алюминиевой пудры. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии построена диаграмма плавкости системы аммиачная селитра/карбамид. Установлен критический диаметр детонации при плотности зарядов $0.6 \div 0.7 \text{ г/см}^3$. Определена зависимость плотности заряда от степени заполнения изложницы расплавом. Измерена скорость детонации при различных плотностях. Предложено объяснение расхождения экспериментальных и расчетных значений.

Ключевые слова: эвтектическая смесь, аммиачная селитра, карбамид, вакуумное формование, скорость детонации.

Изменение плотности заряда является одним из основных средств регулирования таких важных эксплуатационных свойств взрывчатых изделий, как скорость и давление детонации. При создании новых взрывчатых материалов с повышенной скоростью и давлением детонации стремятся синтезировать вещества, кристаллическая плотность которых приближалась бы к значению $\rho = 2 \text{ г/см}^3$, а при изготовлении зарядов методом прессования борются за каждую сотую единицы плотности. Однако во многих задачах взрывной техники требуется получить заряды с невысокими скоростью и давлением детонации и, следовательно, с пониженной плотностью, например, для реализации мягкого метания, для мягкого дробления ценных горных пород, обработки металлов взрывом и др. Наиболее простой способ — получение зарядов насыпной плотности — не всегда удобен, так как в процессе хранения и транспортировки их плотность может изменяться. Особенно это касается зарядов на основе аммиачной селитры.

В работе [1] описаны взрывчатые свойства загущенных жидких пористых зарядов нитрометана и диэтиленгликольдинитрата, а в работе [2] — свойства литых пористых зарядов на основе тротила, которые готовили, расплавляя тротил на водяной бане, аэрируя его или добавляя тонкодисперсный алюминий и применяя вакуумное формование. Высокая температура плавления аммиачной селитры ($\approx 170^\circ\text{C}$) не позволяет применять безопасное плавление

на водяной бане и таким образом готовить литые пористые заряды.

Из литературы известно, что нитрат аммония способен образовывать эвтектические смеси с такими веществами, как карбамид, нитраты некоторых аминов, и рядом других. В настоящей работе это обстоятельство использовано для понижения температуры плавления аммиачной селитры и получения на основе эвтектической смеси с карбамидом литых пористых зарядов.

Физико-химические свойства смесей аммиачной селитры с карбамидом исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Использовали прибор «Mettler Toledo» DSC-30, предназначенный для анализа термокинетических фазовых, химических и структурных превращений, переходов в полимерных соединениях, полупродуктах, материалах, смесях, сплавах, ионообменных материалах в диапазоне температур от -170 до $+600^\circ\text{C}$.

Метод ДСК в настоящее время широко применяется для измерения эндотермических эффектов фазовых и модификационных переходов, очень многие значения энтальпий плавления нитросоединений, полученные именно этим способом, внесены в обширную базу данных Национального института стандартов и технологий США (NIST) и доступны для пользователей в системе Интернет.

При определении термокинетических, фазовых и модификационных переходов у образ-

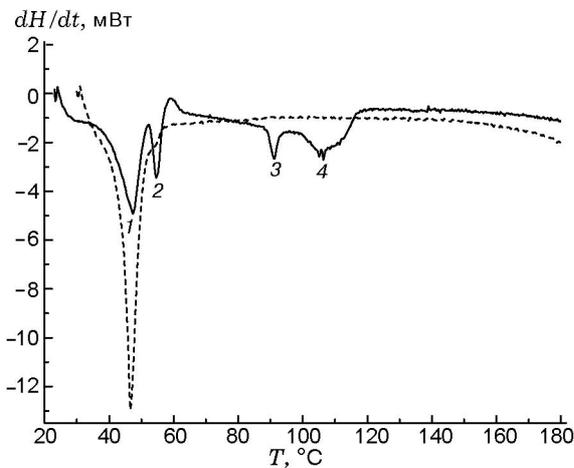


Рис. 1. ДСК-зависимость теплового потока от температуры смесей аммиачная селитра/карбамид состава 80/20 (сплошная линия) и 60/40 (штриховая линия, регистрируется только пик плавления)

цов карбамида фиксируется только пик плавления, а у образцов аммиачной селитры, помимо пика плавления, фиксируются еще хорошо известные из литературы [3] три эндотермических пика фазовых переходов. Для построения диаграммы плавкости были проведены исследования методом ДСК смесей с различным соотношением аммиачной селитры (АС) и карбамида (К). При соотношении АС/К 60/40 образуется эвтектическая смесь, о чем свидетельствует отсутствие на регистрируемой пиков фазовых переходов АС, и регистрируется только пик плавления при температуре $T = 45^\circ\text{C}$. В случае, когда аммиачная селитра находится в избытке, картина получается более сложной (состав АС/К 80/20, рис. 1): плавление происходит в диапазоне $80 \div 90^\circ\text{C}$, пики фазовых переходов избыточной для создания эвтектики и не растворяющейся в ней аммиачной селитры присутствуют на регистрируемой, но несколько смещены по температуре по сравнению с чистой аммиачной селитрой (пик 2 смещен на 4°C , пик 3 — на 1°C , пик 4 — на 25°C). По результатам исследования смесей аммиачной селитры и карбамида в различных соотношениях построена диаграмма плавкости смесей АС/К (рис. 2).

Таким образом, исследование плавкости смесей АС/К показало, что при содержании аммиачной селитры $60 \div 75\%$ можно получать смеси с температурой плавления ниже 100°C , т. е. для приготовления этих смесей можно

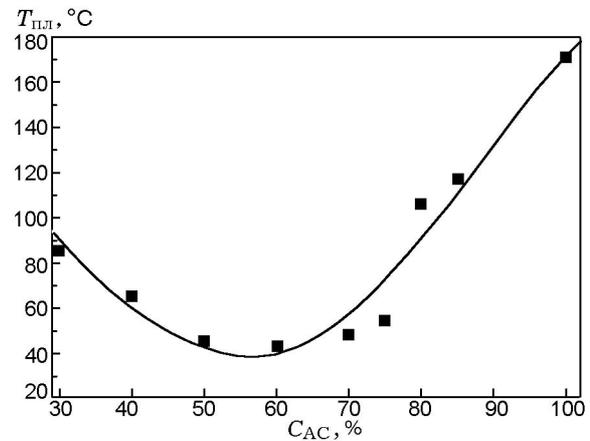


Рис. 2. Диаграмма плавкости смеси аммиачная селитра/карбамид: точки — эксперимент, линия — аппроксимация полиномом 4-го порядка

использовать водяную баню, что значительно упрощает процесс изготовления зарядов и повышает его безопасность.

Следующим этапом работы была расчетная оценка параметров детонации смесей АС/К с пигментной алюминиевой пудрой (ПАП-2). Расчет проводился с применением программы SD [4]. Теплота взрыва составов с $10 \div 15\%$ алюминия меняется в диапазоне $4.5 \div 5.3$ МДж/кг, скорость детонации при одинаковой плотности составов слабо зависит от соотношения в них аммиачной селитры и карбамида: при изменении соотношения АС/К от 60/40 до 80/20 расчетная скорость детонации меняется менее чем на 0.2 км/с, в то время как изменение плотности от 0.5 до 1 г/см³ может менять скорость детонации от 3.2 до 5.2 км/с.

При проведении первых опытов выяснилось, что при содержании ПАП-2 в количестве 15% расплавленная смесь получается столь густой, что залить ее в изложницу для изготовления заряда не представляется возможным. Точка плавления эвтектической смеси низка — немногим более 40°C . Такие заряды получались непрочными, при температуре окружающей среды $\approx 30^\circ\text{C}$ они размягчались. Поэтому в дальнейшем методом вакуумной технологии готовили смеси 70/30 и 75/25 с 10% алюминиевой пудры ПАП-2. Для улучшения смачивания частиц алюминия расплавом применяли прием, хорошо известный из технологии изготовления водонаполненных ВВ: в смесь вводили 0.5% полиакриламида.

Технология приготовления и вакуумного формования зарядов заключалась в следующем. Все компоненты смеси взвешивали в соответствующих пропорциях и в сухом состоянии перемешивали встряхиванием в течение 20 мин в закрытой стеклянной колбе, в которую помещали резиновые пробки для улучшения смешивания. После окончания перемешивания резиновые пробки удаляли, а сухую смесь помещали в стеклянный стакан, снабженный рубашкой, в которой циркулировала вода, нагреваемая в термостате до $90 \div 95$ °С. Смесь периодически перемешивалась. При температуре ≈ 80 °С смесь в стакане начинала плавиться. Смесь тщательно перемешивалась до получения льющейся однородной массы.

Расплавленную смесь заливали в изложницу, закрытую снизу газопроницаемой пробкой. Между верхним срезом изложницы и уровнем расплава оставляли свободное пространство. Высоту расплава измеряли (высота заливки $h_{\text{зал}}$). Закрытую пробками изложницу помещали в вакуумный шкаф, давление в котором понижали до $0.1 \div 0.2$ кг/см². По мере падения давления мельчайшие пузырьки воздуха, внесенные с алюминиевой пудрой в расплав, увеличивались в размере, уровень расплава поднимался и достигал верхней пробки (высота заряда $h_{\text{зар}}$). После выдержки под вакуумом при комнатной температуре в течение $1.5 \div 2$ ч до полной кристаллизации заряд извлекали из шкафа, взвешивали, измеряли и рассчитывали плотность. Полученная плотность заряда зависела от степени заполнения изложницы расплавом ($h_{\text{зал}}/h_{\text{зар}}$). Измеренная при отработке технологии зависимость плотности от соотноше-

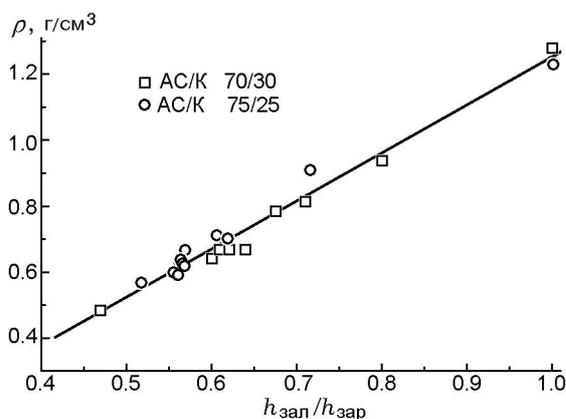


Рис. 3. Зависимость плотности зарядов от степени заполнения изложницы расплавом

ния $h_{\text{зал}}/h_{\text{зар}}$ представлена на рис. 3. Для проверки равномерности плотности по длине некоторые заряды разрезали на части и определяли плотность каждого из фрагментов. Во всех случаях части заряда по высоте были равноплотными.

Для определения критического диаметра детонации заряды различного размера крепили к металлической пластине — свидетелю, которую укладывали на массивную стальную плиту — основание. Заряд инициировали пресованными шашками из флегматизированного гексогена диаметром $d = 11$ мм, массой $m = 1.5$ г (плотность $\rho = 1.67 \div 1.68$ г/см³). Испытания проводили при соотношении длины заряда к диаметру $L/d = 7.5 \div 10$. О результате опыта судили по деформации пластины-свидетеля, отмечая полную детонацию заряда или ее затухание. Результаты определения критического диаметра представлены на рис. 4.

Критический диаметр детонации ($d_{\text{кр}} \approx 22 \div 23$ мм) измерен для зарядов плотностью $0.6 \div 0.7$ г/см³. Обычно для пористых систем (водонаполненные ВВ, вспененный диэтиленгликольдинитрат, вспененный литой алюмотол) зависимость $d_{\text{кр}}(\rho)$ имеет вид кривой с минимумом, который для различных систем соответствует плотности $0.5 \div 0.8$ г/см³ [2, 5]. Можно полагать, что для слабого взрывчатого состава на основе эвтектики АС/К при плотности $0.6 \div 0.7$ г/см³ критический диаметр детонации также минимален. Именно поэтому его удалось измерить в условиях лабораторной взрывной камеры.

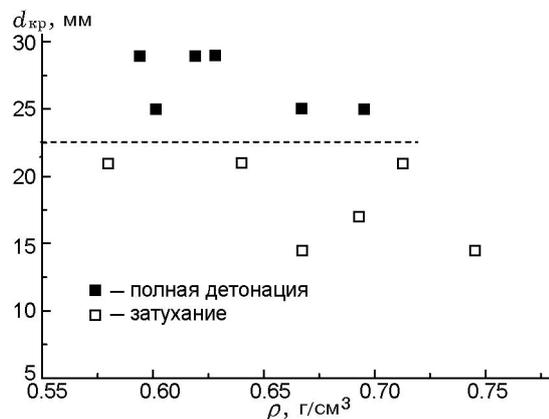


Рис. 4. Определение критического диаметра детонации состава АС/К 75/25 с 10 % ПАП-2

На рис. 5 представлены экспериментальные результаты и расчетные значения скорости детонации состава АС/К/Ал 67.5/22.5/10 при различной плотности. Нелинейность расчетных кривых связана с изменением состава продуктов детонации (с увеличением плотности от 0.5 до 1.5 г/см³ расчетное соотношение СО₂/СО возрастает от 1.25 до 22.74). На рисунке приведены также расчетные значения скорости детонации смеси, в которой взвешенная в расплаве АС заменена инертным оксидом Al₂O₃ (АС/К/Ал/Al₂O₃ 47.8/22.5/10/19.7). Скорость детонации определяли с помощью фоторегистратора ЖФР-3 [6]. Заряды помещали в стальные трубы внутреннего диаметра 10 мм, с толщиной стенки 13 мм (наружный диаметр трубы 36 мм) и длиной 125 мм. Для фоторегистрации в трубах имелись радиальные отверстия диаметром 1.5 мм, просверленные с шагом 10 ÷ 15 мм. В работе [7] на основании зависимости экспериментально измеренных значений $d_{кр}$ растворов нитрогликоля в инертных растворителях от обратной величины расчетной температуры взрыва было показано, что применение таких стальных труб эквивалентно проведению испытаний открытого заряда диаметром $d_{0,3} = 50 \div 100$ мм. Впоследствии [8] при проведении более тщательной оценки эта величина была уточнена: $d_{0,3} = 80 \pm 5$ мм.

Как видно на рис. 5, расчетная скорость (линия 1) значительно отличается от экспериментальных значений и с ростом плотности это различие увеличивается. При повышении

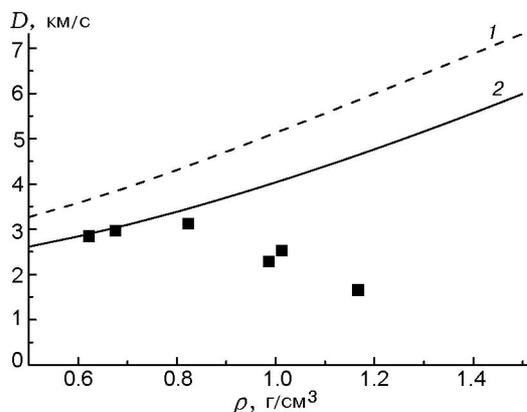


Рис. 5. Сравнение экспериментальной (точки) и расчетной (линия 1) скоростей детонации смеси АС/К/Ал 67.5/22.5/10 (линия 2 — смесь АС/К/Ал/Al₂O₃ 47.8/22.5/10/19.7)

плотности от 0.6 до 0.8 г/см³ измеренная скорость детонации несколько увеличивается, а при плотности выше 0.8 г/см³ начинает уменьшаться, что свидетельствует о том, что даже при помещении заряда в стальную трубу зависимость $D(d)$ начинает проявляться. В связи с этим проводить сравнение расчетных скоростей детонации с измеренными представляется возможным лишь при $\rho < 0.8$ г/см³, т. е. на участке возрастания измеряемых скоростей. Ранее аналогичное падение скорости детонации наблюдалось для систем на основе АС, содержащих Al [9].

Отличие экспериментальных скоростей детонации от расчетных значений при $\rho = 0.5 \div 0.8$ г/см³ объясняется тем, что приготовление смеси осуществляли на водяной бане при $T = 90$ °С, в этих условиях состав АС/К/Ал 67.5/22.5/10 представляет собой эвтектическую смесь АС/К с включениями свободной аммиачной селитры. Как показано в работе [10], при детонации водонаполненных взрывчатых составов, сенсibilизированных тонкодисперсным алюминием, с Al реагирует только растворенная АС, а та селитра, которая не растворена в воде и находится в кристаллическом состоянии, является балластом. Эти результаты дают основание предположить, что и в случае литых пористых зарядов на основе АС и Al реагирует только та часть АС, которая при смешивании находится в расплавленном состоянии, а часть АС (19.7 %), находящаяся в кристаллическом состоянии, не успевает прореагировать в детонационной волне. Это оказывает замедляющее воздействие на процесс детонации. Для подтверждения данного предположения был проведен расчет скорости детонации смеси, в которой кристаллическая аммиачная селитра была заменена инертным компонентом — оксидом алюминия (линия 2 на рис. 5). Состав этой смеси АС/К/Ал/Al₂O₃ 47.8/22.5/10/19.7. Как видно из рис. 5, расчеты подтверждают справедливость данного предположения.

Итак, в работе определены взрывчатые свойства смесей на основе аммиачной селитры и карбамида. Критический диаметр состава АС/К (75/25) с 10 % ПАП-2 при плотности 0.6 ÷ 0.7 г/см³ приблизительно равен 22 ÷ 23 мм. Измерена также скорость детонации этого состава при различных плотностях. Она оказалась ниже расчетных значений идеальной скорости детонации при плотности

0.6 ÷ 0.8 г/см³ из-за наличия в расплаве кристаллической аммиачной селитры, взаимодействие которой с алюминиевой пудрой затруднено.

В проведении экспериментальной работы принимали участие студенты РХТУ им. Д. И. Менделеева Е. Ю. Чугреева и М. М. Зайцев.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kondrikov B. N., Kozak G. D., Starshinov A. V.** Critical conditions of low and high velocity regimes in liquid nitrocompounds // Paper summaries — The 11th Intern. Detonation Symposium, USA, Snowmass, Colorado, 1998. — P. 231–234.
2. **Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Сумин А. И.** Исследование зависимости скорости детонации вспененных алюмотола и тротила от плотности заряда // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 4. — С. 88–93.
3. **Производство аммиачной селитры в агрегатах большой мощности /** под ред. В. М. Олевского. — М.: Химия, 1990.
4. **Sumin A. I., Gamezo V. N., Kondrikov B. N., Raikova V. M.** Shock and detonation general kinetics and thermodynamics in reactive systems computer package // Trans. of the 11th Intern. Detonation Symposium, USA, Bookcomp, Ampersand, 2000. — P. 30–35.
5. **Кондриков Б. Н., Анников В. Э., Козак Г. Д.** Обобщенная зависимость критического диаметра детонации пористых веществ от плотности // Физика горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 2. — С. 111–123.
6. **Козак Г. Д., Райкова В. М., Алешкина Е. И.** Критические условия распространения и фоторегистрации детонационных процессов. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2005.
7. **Кондриков Б. Н., Райкова В. М.** Пределы детонации взрывчатых растворов // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 1. — С. 55–62.
8. **Лихолатов Е. А.** Расчет кинетических характеристик химического превращения органических жидкостей в детонационной волне: Дис. ... канд. техн. наук. — М., 2004.
9. **Анников В. Э., Кондриков Б. Н., Акиннин Н. И., Козак Г. Д.** Свойства и безопасность водонаполненных взрывчатых систем. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006.
10. **Анников В. Э., Кондриков Б. Н., Парфенов Л. П., Смагин Н. П., Шабалина Л. М.** Изучение детонации алюминийсодержащих водонаполненных ВВ // Вопросы теории взрывчатых веществ: тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. — 1974. — Вып. 83. — С. 79–88.

*Поступила в редакцию 19/І 2009 г.,
в окончательном варианте — 17/ІІІ 2009 г.*