

О ДЕТОНАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СМЕСЕЙ
НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

А. Ф. Беляев,

А. И. Коротков, А. В. Обменин, А. А. Сулимов

(Москва)

В работе излагаются предварительные результаты исследования детонационной способности смесей перхлората аммония (ПХА) с инертным газифицирующимся горючим (полистиролом и полиметилметакрилатом) в критических условиях распространения детонации.

Проводилось изучение зависимости критического диаметра ($d_{кр}$) и критической скорости детонации ($D_{кр}$) от пористости¹ (m), соотношения и размера частиц компонентов смеси. В опытах применялись цилиндрические заряды без оболочек, составленные из прессованных таблеток смеси заданной пористости. Высота каждой таблетки не превышала половины ее диаметра. Заряды с $m > 0,4$ получали ручной набивкой в целлофановую оболочку толщиной 0,05 мм. Длина зарядов составляла $10 \div 20$ диаметров.

Во всех опытах применялся тщательно высушенный перхлорат аммония. Смешение порошкообразных компонентов осуществлялось в шаровой мельнице деревянными шарами. Смеси с крупным размером частиц окислителя или горючего приготавливались вручную.

Возбуждение детонации исследуемой смеси осуществлялось путем нормального инициирования [1], т. е. детонационной волной близкой к той, которая должна установиться в исследуемом заряде. Иницирование проводилось капсюлем КД-8 через слой смеси того состава, который имел меньшую плотность (при постоянном диаметре) или больший диаметр (при постоянной плотности).

Распространение детонации по заряду регистрировалось с помощью ждущего фоторегистра ЖФР-2, что позволяло судить о детонации смеси и давало возможность определить скорость детонации в критических условиях.

На рис. 1 приведена зависимость критического диаметра от соотношения компонентов смеси. Из рассмотрения данных рис. 1 прежде всего следует, что зависимость критического диаметра от соотношения компонентов имеет минимум, который в случае мелкоизмельченной смеси ПХА и полиметилметакрилата соответствует избытку окислителя по отношению к стехиометрическому составу.

Положение минимума слабо зависит от величины пористости в интервале изменения последней от 0,5 до 0,2. Однако с уменьшением по-

¹ Под пористостью понимается отношение объема пор к полному объему образца $m = 1 - \rho/\rho_m$, где ρ_m — максимально возможная (теоретическая) плотность ВВ, ρ — плотность образца. При использованной в работе технологии получения зарядов большая часть пор является взаимосвязанной.

ристости величина критического диаметра существенно увеличивается, что является характерным для смесевых ВВ [1, 2.] Незначительная (1,5—2%) добавка тонкоизмельченного горючего в перхлорат аммония резко уменьшает величину критического диаметра. Так, например, добавка в перхлорат аммония 1,5% полиметилметакрилата с размером частиц 4 мк снижает критический диаметр с 30 до 6 мм. Аналогичный эффект наблюдался ранее для смесей на основе аммиачной селитры [1], а также для перхлоратных смесей [3].

Характер зависимости критической скорости детонации от пористости при различных соотношениях компонентов показан на рис. 2, откуда следует, что $D_{кр}$ линейно возрастает с уменьшением пористости до значения $m \approx 0,3$. Этот вывод согласуется с данными работы [2]. Критическая скорость детонации, величина которой определяется тепловыделением в детонационной волне, достигает наибольшего значения, когда состав смеси ПХА+ПММА соответствует стехиометрическому. Поскольку теплота взрыва максимальна при некотором избытке горючего, то не исключено, что наибольшее значение $D_{кр}$ также будет наблюдаться в смесях, обогащенных горючим. Следует отметить, что при высоких значениях пористости ($m \approx 0,5$) величина скорости детонации остается практически постоянной при изменениях α от 1,0 до 0,5, т. е. даже при значительном избытке горючего в смеси (см. рис. 4).

На основании данных рис. 1 и 2 была определена величина $d_{кр}/D_{кр}$, которая пропорциональна, в соответствии с принципом Ю. Б. Харитона [4], длительности химической реакции в детонационной волне. Оказалось, что $d_{кр}/D_{кр}$, так же как и величина критического диаметра для смесей ПХА с ПММА, достигает минимального значения при избытке окислителя.

Необходимо отметить, что положение минимума кривой зависит от свойств горючего. На это указывают результаты (рис. 3, 3), полученные для смеси ПХА с полистиролом ($r_{пс} \approx 6$ мк), для которой минимум кривой $d_{кр}(\alpha)$ соответствует стехиометрическому составу. (Для тех же условий в смеси с ПММА минимум наблюдается при $\alpha \approx 3,5$.)

Изложенные выше результаты относятся к случаю весьма интенсивного измельчения компонентов смеси.

Представляло интерес проследить за характером изменения зависимости критического диаметра и критической скорости от соотношения между горючим и окислителем при изменении размера частиц одного из компонентов смеси. С этой целью были проведены две серии опытов со смесями перхлората аммония и полистирола. В первой серии опытов дисперсность перхлората аммония оставалась неизменной ($r \approx 15$ мк), а размер частиц полистирола изменялся; во второй серии опытов изменялась дисперсность ПХА при сохранении размера частиц горючего постоянным ($r_{пс} \approx 6$ мк). Пористость в этих опытах была постоянной и составляла 0,5 (рис. 3, 4).

При увеличении размера частиц горючего наблюдается возрастание

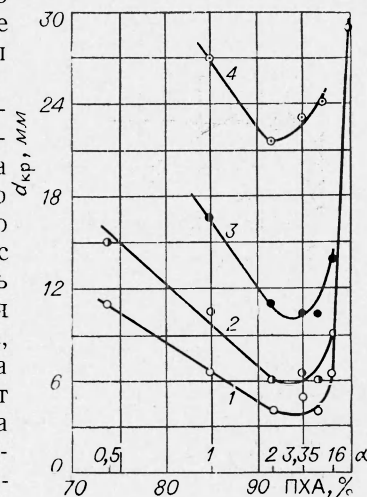


Рис. 1. Зависимость $d_{кр}$ от соотношения компонентов между горючим и окислителем для смеси полиметилметакрилат ($r=4$ мк) + перхлорат аммония ($r=15$ мк) при различной пористости: 1 — $m=0,5$; 2 — $m=0,4$; 3 — $m=0,3$; 4 — $m=0,2$.

критического диаметра во всех исследованных соотношениях компонентов и смещение минимума кривой $d_{кр}(\alpha)$ в направлении большего содержания горючего в смеси (см. рис. 3, 3 и 4). Если в случае мелкого горючего ($r_{пс} \approx 6$ мк) минимум $d_{кр}(\alpha)$ соответствует $\alpha=1$, то при размере частиц горючего $r_{пс} = 140 \div 320$ мк $\alpha \approx 0,5$.

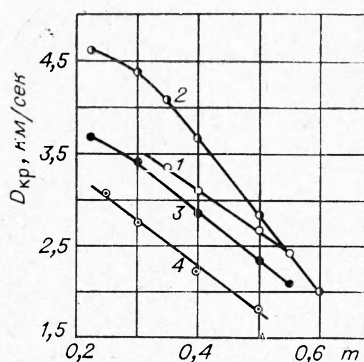


Рис. 2. Зависимость $D_{кр}$ от пористости для смеси полиметакрилат + перхлорат аммония при различном соотношении компонентов между горючим и окислителем. Весовое процентное содержание ПММА:

1—26; 2—15; 3—5; 4—1,5;

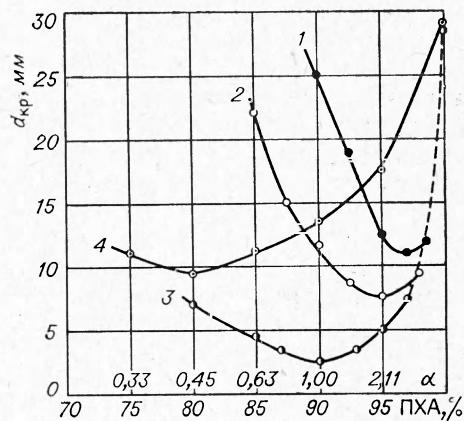


Рис. 3. Зависимость $d_{кр}$ от соотношения компонентов между горючим и окислителем для смеси полистирол + перхлорат аммония.

Размер частиц перхлората аммония: 1—140 ÷ 320 мк; 2—80 ÷ 140 мк; 3, 4—15 мк; размер частиц полистирола: 1, 2, 3—6 мк; 4—140 ÷ 320 мк.

Применение горючего различной дисперсности существенно изменяет также характер зависимости критического диаметра от соотношения компонентов. Чем меньше размер частиц горючего, тем сильнее проявляется при небольшом содержании горючего снижение величины критического диаметра.

При увеличении размера частиц окислителя минимум на кривой $d_{кр}(\alpha)$ смещается в сторону смесей, обедненных содержанием горючего в смеси. Так, например, если для мелкого перхлората аммония ($r=15$ мк) минимум $d_{кр}(\alpha)$ наблюдается при $\alpha=1$, то для перхлората аммония дисперсностью 140 ÷ 320 мк — при $\alpha \approx 3$. Увеличение размера частиц перхлората аммония (рис. 3, 1 и 2) приводит к тому, что минимум на кривых $d_{кр}(\alpha)$ становится резко выраженным.

Увеличение размера частиц одного из компонентов смеси уменьшает скорость детонации (тепловыделение в зоне химической реакции). Это свидетельствует о возрастании доли вещества, которая не успевает прореагировать в зоне реакции. Недореагирование наиболее ярко выражено при использовании мелкого горючего и крупнокристаллического окислителя (рис. 4, 1). Необходимо отметить, что недореагирование в критических условиях является весьма значительным. Если характеризовать долю энергии, выделившейся в детонационной волне, величиной $D_{кр}^2/D_{ид}^2$ ($D_{ид}$ — скорость детонации в идеальных условиях), то для стехиометрической смеси ПХА с полистиролом ($r_{пс} \approx 6$ мк) соответствующее значение составит $\approx 40\%$ при $r_{пха} \approx 15$ мк и около 20% при $r_{пха} \approx 140 \div 320$ мк.

По мере увеличения содержания мелкоизмельченного горючего в смеси наблюдается возрастание скорости детонации. В случае приме-

нения крупного горючего и мелкоизмельченного окислителя величина $D_{кр}$ остается постоянной при содержании горючего в смеси от 5 до 20%.

Результаты измерения критического диаметра в зависимости от пористости для смеси ПХА с полиметилметакрилатом при различном соотношении компонентов представлены на рис. 5. Как отмечалось, по мере уменьшения пористости происходит прогрессирующее увеличение критического диаметра. При этом соотношение компонентов влияет как на вид зависимости $d_{кр}$ (m), так и на значения пористости, начиная с которых наблюдается интенсивное возрастание критического диаметра. Отдельные опыты, проведенные со смесями ПХА с полиметилметакрилатом, показали, что при $m=0,1$ значение критического диаметра весьма велико и превышает 100 мм¹. Этот вывод согласуется с данными работы [9]. Обработка результатов (рис. 5) показала, что крайне затруднительно описать полученные данные какой-либо единой математической зависимостью во всем исследованном интервале пористости.

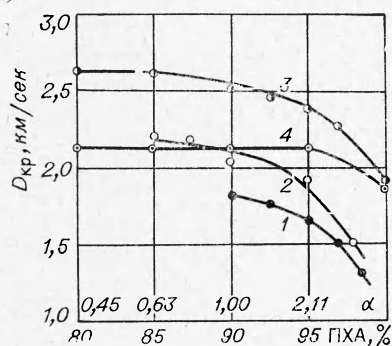


Рис. 4. Зависимость $D_{кр}$ от соотношения компонентов между горючим и окислителем для смеси полистирол + перхлорат аммония (обозначения см. в подписи к рис. 3).

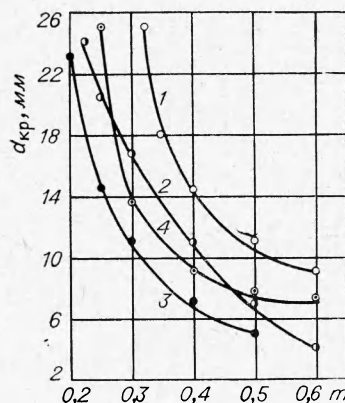


Рис. 5. Зависимость $d_{кр}$ от пористости для смеси полиметилметакрилат + перхлорат аммония при различном соотношении компонентов. Весовое процентное содержание полиметилметакрилата, %:

1 — 26; 2 — 15; 3 — 5; 4 — 1,5.

Это обстоятельство отражает, по-видимому, с физической точки зрения тот факт, что механизм возбуждения и развития реакции в детонационной волне в системах с различной пористостью является не одинаковым.

Обратимся к обсуждению полученных в работе экспериментальных данных. Согласно гипотезе взрывного горения [4, 7], детонацию можно рассматривать как особого рода горение, идущее при весьма высоких давлениях. Распространение детонации осуществляется через развитие отдельных очагов — «горячих» точек, температура в которых существенно выше, чем в остальном объеме ВВ, подвергнутого действию ударной волны. При высоких значениях пористости существенную роль при распространении детонации имеет поджигание ВВ продуктами горения, проникающими в поры.

¹ Данная цифра получена на основе опытов, выполненных в металлической оболочке, в предположении, что ее влияние эквивалентно оболочке из дополнительного количества ВВ той же массы, что и инертная оболочка [1].

Длительность химического превращения складывается из времени, необходимого для возбуждения реакции в очаге и распространения горения между очагами. Продолжительность реакции определяется наряду с химическими характеристиками вступающих в реакцию веществ, смешением продуктов газификации компонентов.

Как отмечалось, зависимость критического диаметра от соотношения компонентов имеет минимум, местоположение которого определяется размером частиц компонентов, природой горючего и слабо зависит от пористости. Интерес представляет не наличие минимума, что является естественным, а его местоположение. Одностороннее уменьшение дисперсности окислителя и горючего (полистирола) вызывает смещение минимума кривой $d_{кр}(\alpha)$ соответственно в область $\alpha > 1$ и $\alpha < 1$ (см. рис. 3). Это объясняется следующим образом. Максимальная (на единицу массы) поверхность контакта окислителя с горючим достигается при двустороннем увеличении дисперсности. Одностороннее измельчение компонентов приводит к уменьшению поверхности контакта и, следовательно, истинного соотношения компонентов в зоне реакции по сравнению с исходным, что вызывает снижение тепловыделения (рис. 4, 1, 2, 4). Кроме того, уменьшается концентрация «горячих» точек, так как уменьшается число областей, где горючее контактирует с окислителем и где возможно развитие при горении высокой температуры. Поэтому характер взаимосвязи «горячих» точек (их развитие) представляется крайне существенным. Как показывают полученные данные, далеко не безразлично, дисперсность какого компонента изменяется.

Увеличение размера частиц перхлората аммония в смеси с мелкоизмельченным инертным горючим (рис. 3, 1, 2) увеличивает размер прослоек горючего и приводит к обволакиванию горючим частиц окислителя, что затрудняет распространение горения между «горячими» точками. Чем больше различие в дисперсности компонентов, тем при меньшем содержании горючего в смеси проявляется «флегматизирующее» действие прослоек горючего и наблюдается увеличение времени реакции. Поэтому минимум кривой $d_{кр}(\alpha)$ смещается в область смесей, обедненных содержанием горючего ($\alpha > 1$). При уменьшении дисперсности окислителя возрастает вероятность недогорания не только горючего, но и окислителя, что приводит к особенно заметному падению тепловыделения в зоне химической реакции (рис. 3, 1).

Необходимо отметить, что эффект ухудшения взрывчатых свойств смесей при одностороннем переизмельчении горючего (эффект обволакивания) наблюдался впервые А. Я. Апиным [5].

В смеси с крупнодисперсным горючим и мелкоизмельченным окислителем (рис. 3, 4) передача реакции между очагами осуществляется через прослойки окислителя (ПХА), способного к самостоятельному горению, что облегчает развитие реакции между «горячими» точками. По мере увеличения содержания горючего, т. е. концентрации «горячих» точек, время химической реакции уменьшается и эффект обволакивания начинает проявляться только при значительном ($\alpha < 1$) содержании горючего. К этому следует добавить, что если мелкоизмельченное горючее даже при небольшом содержании существенно снижает критический диаметр, то в случае введения горючего с увеличенным размером частиц аналогичное снижение достигается при большем его содержании, так как часть горючего не успевает прореагировать.

Из рассмотрения механизма детонации с точки зрения взрывного горения следует, что величина критического диаметра обратно пропорциональна скорости горения ВВ при давлении, которое реализуется во фронте детонационной волны.

В работе [6] было показано, что при высоких давлениях вид зависимости скорости горения от давления для смесевых систем существенно изменяется. Начиная с давлений в 1000 атм и более, скорость горения изменяется незначительно или остается практически постоянной¹. Ослабление зависимости скорости горения от давления было связано с тем, что реакция в основной зоне превращения, определяющей скорость горения, лимитируется процессом диффузии, поскольку коэффициент диффузии обратно пропорционален плотности.

Замедление роста скорости горения при высоких давлениях является одним из факторов, позволяющих объяснить как увеличение критического диаметра детонации с уменьшением пористости, так и высокие значения критического диаметра при малых значениях пористости. К числу других факторов следует отнести уменьшение газопроницаемости по мере увеличения плотности, что затрудняет проникание продуктов горения в поры [8], а также — эффект обволакивания. Последний фактор является особенно существенным для систем со значительным содержанием мелкоизмельченного горючего и низкой дисперсностью окислителя.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние пористости, соотношения и размера частиц компонентов на детонационную способность смесей на основе перхлората аммония.

2. Показано, что зависимость критического диаметра от соотношения компонентов имеет минимум, местоположение которого зависит от размера частиц компонентов, природы горючего и слабо зависит от пористости.

Одностороннее уменьшение дисперсности окислителя и горючего (полистирола) вызывает смещение минимума кривой $d_{кр}(\alpha)$ соответственно в область $\alpha > 1$ и $\alpha < 1$.

3. Незначительная (1,5—2%) добавка высокодисперсного горючего в чистый ПХА существенно снижает величину критического диаметра.

4. При детонации наблюдается значительное недореагирование исследованных смесей, которое возрастает при увеличении размера частиц компонентов.

Поступила в редакцию
24/VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев. Сб. «Вопросы теории ВВ». М., Изд-во АН СССР, 1947.
2. Л. Н. Акимов, Л. Н. Стесик, А. Я. Апин. ФГВ, 1967, 3, 3.
3. В. А. Горьков, Р. Х. Курбангалина. ФГВ, 1966, 2.
4. Ю. Б. Харитон. Сб. «Вопросы теории ВВ», М., Изд-во АН СССР, 1947.
5. А. Я. Апин. Сб. «Вопросы теории ВВ». М., Изд-во АН СССР, 1947.
6. А. Ф. Беляев, А. И. Коротков и др. ЖФХ, 1963, 37, 150.
7. А. Я. Апин. Докл. АН СССР, 1939, 24, 922.
8. А. Ф. Беляев, А. И. Коротков, А. А. Сулимов. ФГВ, 1966, 3.
9. W. H. Andersen, R. F. Chaiken. A. R. S. J., 1961, 31, 10.

¹ Величина давления, начиная с которого происходит замедление прироста скорости, зависит от индивидуальных свойств компонентов смеси.