

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.095

УПРУГОВОЛНОВЫЙ МЕХАНИЗМ ДЕТОНАЦИИ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

А. А. МХИТАРЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

Поступило 21 VI 2000

Исследовано поведение аммиачной селитры в условиях взрыва на наковальнях Бриджмена. Показано, что под воздействием поперечных упругих волн в аммиачной селитре инициируется устойчивая детонация с малой скоростью ($1,1 \pm 0,2$) км/с. Установлено, что самораспространение реакции не зависит от диаметра заряда и осуществляется при критическом давлении взрыва около 1 ГПа и плотности запрессовки порошка нитрата аммония не ниже $1,4 \text{ г/см}^3$.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 15.

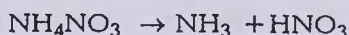
Долгое время считалось, что вызвать детонацию в чистой аммиачной селитре относительно трудно и что эта детонация обладает большой склонностью к затуханию [1-3]. Однако обстоятельное изучение вопроса позволило авторам [4,5] установить, что аммиачная селитра может устойчиво детонировать со скоростью 1,1 км/с, если диаметр заряда достаточно велик. В этом отношении она отличается от других взрывчатых веществ, как например, от тротила, только тем, что последний имеет относительно малый критический размер диаметра (8-9 мм), в то время как для аммиачной селитры он составляет 80-100 мм. В указанных работах авторы детонацию аммиачной селитры вызывали с помощью мощных инициирующих взрывчатых веществ (первичные ВВ). С другой стороны, изучение механизма детонации взрывчатых веществ (ВВ) при воздействии высокого давления в сочетании с деформацией сдвига (ВД+ДС) показало [11], что даже в самых жестких условиях (~ 10 ГПа) сдвиговые напряжения не

вызывают детонацию. Между тем, нами показано, что детонационное протекание многих экзотермических реакций можно инициировать упругой волной, генерируемой механическим взрывом одноосно сжимаемых таблеток на наковальнях Бриджмена [6-10]. В этом плане интересно было исследовать поведение нитрата аммония в указанных условиях с целью выяснения ее детонационных свойств и сопоставления с данными других авторов.

Методика эксперимента

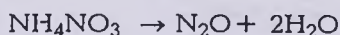
Опыты проводились на установке высокого давления типа наковален Бриджмена. Подробное описание установок, приспособленных для взрывных превращений, приведено в работах [6-10]. Скорость фронта распространения химической реакции определяли на установке, позволяющей измерить также скорость распространения упругой волны (УВ) в реагирующей системе. Описание установки приведено в работе [7].

В качестве объекта исследования выбрали аммиачную селитру марки "х.ч." Из литературы [12] известно, что нитрат аммония при температурах около 100°C обратимо разлагается по уравнению:



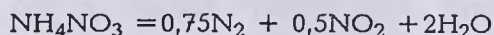
Эта реакция эндотермична $Q = -145 \text{ кДж/моль} = -1,81 \text{ кДж/г}$

При температуре около 200°C основной реакцией является:



Это уже экзотермическая реакция $Q = 37 \text{ кДж/моль} = 0,46 \text{ кДж/г}$.

При еще более высоких температурах разложение может быть выражено уравнением:



С еще более высокой экзотермичностью:

$$Q = 100 \text{ кДж/моль} = 1,25 \text{ кДж/г}$$

Результаты и их обсуждение

Опыты показали, что вызвать взрыв аммиачной селитры только одноосным сжатием без наложения деформации сдвига довольно трудно. Однако при некоторой критической толщине сжимаемой таблетки ($h=1 \text{ мм}$ и выше) сочетание высокого давления с деформацией сдвига уже приводит к взрывным эффектам.

Результаты опытов приведены в таблице.

Опыты проводились на наковальнях Бриджмена диаметром $d = 1,5 \text{ см}$.

Таблица

$h_{исх},$ мм	$m_{исх},$ г	$P_{кр},$ ГПа	$\varphi_{кр},$ град.	$P_{ост},$ ГПа	$m_{ост},$ г	α
0,5 ^{*)}	0,153	—	>1000	—	0,153	0
1,0	0,306	2,5	50	0,12	0,244	0,2
1,5	0,459	2,3	40	0,09	0,361	0,22
2,0	0,612	1,9	35	0,08	0,460	0,25
3,0	0,918	1,7	20	0,05	0,551	0,4
4,0	1,224	1,5	20	0,05	0,673	0,45

^{*)} Не взрывается ни при ВД, ни при ВД+ДС.

где $h_{исх}$ — толщина исходных образцов; $m_{исх}$ — масса исходной таблетки; $P_{кр}$ — давление взрыва; $\varphi_{кр}$ — относительная деформация сдвига; $P_{ост}$ — остаточное давление после взрыва; $m_{ост}$ — масса образца после взрыва; α — степень превращения NH_4NO_3 .

Как видно, в указанных условиях аммиачная селитра детонирует частично, что можно объяснить, по-видимому, высоким значением остаточного давления.

Как показали наши дальнейшие исследования, различные добавки по-разному влияют на степень превращения нитрата аммония. Так, например, добавки "мягких" веществ $NaCl$, Na_2SO_4 (твёрдость по шкале Мооса соответственно — 2 и 2,5 [13]) приводят к уменьшению степени превращения NH_4NO_3 . Добавки же "жестких" веществ (SiO_2 , стекло — тв.7 и ~5) резко повышают устойчивость детонации аммиачной селитры, доводя ее до 100% (рис.1).

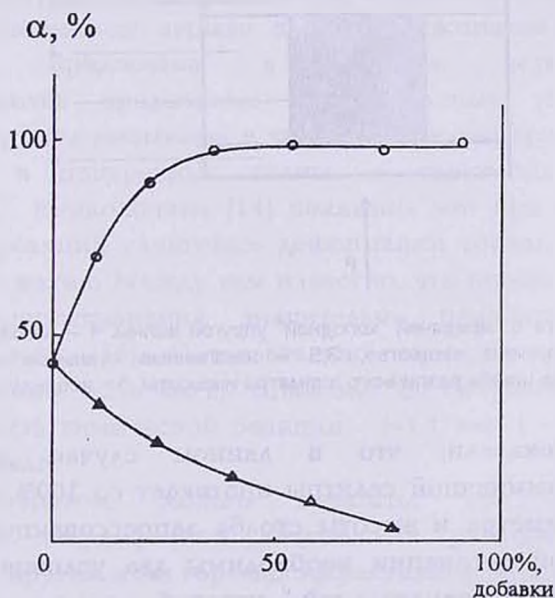


Рис. 1. Зависимость степени превращения NH_4NO_3 от содержания добавок: Δ — "мягкие" добавки, о — "жесткие" добавки.

Можно думать, что в инициировании детонации ответственны высокое давление (усилие прессы) и высокая, вызываемая взрывом, температура. Однако нами показано [10], что даже при взрыве систем, в которых возможны сильно экзотермические реакции, продукты превращения почти не нагреваются, т.е. детонация является изотермической. Тем не менее, из-за принципиальности вопроса нами была собрана установка (рис.2), где исключается влияние высокого давления и температуры на исследуемое вещество. Действительно, аммиачная селитра (таблетка 5) не находится под влиянием высокого давления, т.к. усилие прессы передается через стальную перегородку стальному кольцу 4. При взрыве таблетки 2 (детонатора) порождается "холодная" упругая волна, которая через металлические части установки передается исследуемому веществу 5, вызывая в ней сверхбыстрые превращения.

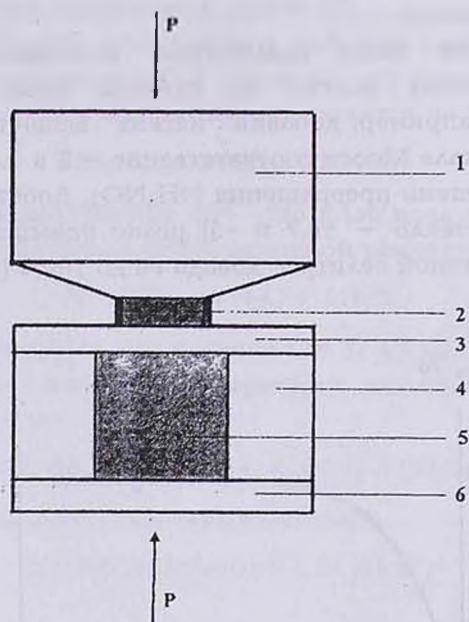


Рис. 2. Схема опыта с передачей "холодной" упругой волны: 1 – наковальня Бриджмена, 2 – легковзрывающееся вещество, 3,6 – закаленные стальные перегородки, 4 – закаленная стальная шайба различного диаметра и высоты, 5 – исследуемое вещество.

Опыты показали, что в данном случае детонационное превращение аммиачной селитры протекает со 100% выходом и не зависит от диаметра и высоты столба запрессованной таблетки 5. Для устойчивой детонации необходимы два условия: достаточная интенсивность первоначальной упругой волны и плотность запрессовки порошка аммиачной селитры. Экспериментально

установлено, что интенсивность упругой волны можно менять в широких пределах, варьируя геометрическими размерами таблетки 2. Интенсивность волны тем больше, чем больше диаметр и меньше высота таблетки, при этом значение критического давления взрыва пропорционально амплитуде волны, а высокое значение усилия пресса вызывает более мощный взрыв, что способствует генерации волн более высокой частоты. Плотность запрессовки играет важную роль для сохранения сплошности твердого тела при прохождении через него упругой волны. При плотности монокристалла аммиачной селитры $1,725 \text{ г/см}^3$ критические значения запрессовки составляют около $1,4 \text{ г/см}^3$, ниже которой упругая волна, пройденная через пластинку 3, не способна инициировать самораспространяющуюся реакцию.

При диаметре таблетки 2 в 15 мм критическое давление взрыва, вызывающего самораспространяющуюся реакцию, составляло около 1,0 ГПа.

Определение скорости превращения аммиачной селитры показало, что скорость фронта химической реакции составляет $(1,1 \pm 0,2)$, а скорость фронта упругой волны $(2,4 \pm 0,2) \text{ км/с}$. Необходимо отметить, что скорость детонации аммиачной селитры, определенная автором [5], совпадает с нашей.

Таким образом, фронт химической реакции распространяется хотя и с большей скоростью, но намного меньшей, чем звуковая волна, т.е. имеет место типичная детонация с малой скоростью. Различие скоростей распространения фронта упругих волн и химической реакции нами объясняется следующим образом.

При механическом взрыве одноосно сжимаемых таблеток на наковальнях Бриджмена в системе порождаются и распространяются продольные и поперечные упругие волны. Продольные волны вызывают в твердом теле деформации сжатия и растяжения, а поперечные волны — сдвиговые деформации. Работами Н.С. Ениколопяна [14] показано, что при осуществлении химических реакций сдвиговые деформации гораздо эффективнее деформаций сжатия. Между тем известно, что продольные волны по скорости распространения значительно превосходят скорости поперечных волн [15]. Следовательно, скорость упругой волны, измеренная нами ($\sim 2,4 \text{ км/с}$), совпадает со скоростью продольных волн, а скорость химической реакции ($\sim 1,1 \text{ км/с}$) — со скоростью поперечных волн.

Таким образом, можно полагать, что инициирование сверхбыстрых твердофазных химических реакций с помощью поперечных упругих волн гораздо эффективнее, чем другие способы возбуждения детонации. По-видимому, этим объясняется устойчивая

детонация аммиачной селитры независимо от диаметра заряда и других факторов, замеченных нами, что не наблюдается у других исследователей [1-5].

Отсюда приходим к выводу, что сверхбыстрые превращения аммиачной селитры ($\sim 1,1$ км/с) представляют детонацию с малой скоростью и осуществляются влиянием поперечных упругих волн. Самораспространение реакции осуществляется при критическом давлении взрыва около 1 ГПа и плотности запрессовки порошка пикрата аммония не ниже $1,4$ г/см³. Детонационное превращение аммиачной селитры, осуществляемое упругой волной, не зависит от диаметра и высоты столба исследуемой таблетки. Мягкие и жесткие добавки по-разному влияют на степень превращения аммиачной селитры. Мягкие добавки приводят к уменьшению степени превращения, жесткие — наоборот. Инициирование сверхбыстрых твердофазных химических реакций упруговолновым механизмом гораздо эффективнее, чем другие существующие способы возбуждения детонации.

ԱՄՈՆԻԱԿԱՅԻՆ ՍԵԼԻՏՐԱՅԻ ԴԵՏՈՆԱՑԻԱՅԻ ԱՌԱՉԳԱԱԼԻՔԱՅԻՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ

Հ. Հ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամոնիումի նիտրատի վարքը Բրիջմենի սալիկների վրա պայթման պայմաններում :

Յույց է տրված, որ լայնակի առաձգական ալիքների ազդեցության ներքո ամոնիակային սելիտրայում հարուցվում է կայուն դետոնացիա համեմատաբար փոքր արագությամբ ($1,1 \pm 0,2$) կմ/վ: Պարզված է, որ ռեակցիայի ինքնատարածումը կախված է լիցքի տրամագծից և իրականացվում է մոտավորապես 10 կբար պայթման կրիտիկ ճնշման արժեքի և հաբի $1,4$ գ/սմ³-ից ոչ ցածր խտության դեպքում:

THE ELASTIC-WAVE MECHANISM OF AMMONIUM SELITRA DETONATION

H. H. MKHITARYAN

For a long time, initiating detonation in ammonium selitra was considered to be comparatively hard.

However, the detailed study of this subject enabled the authors to ascertain that ammonium selitra might detonate with a rate of $1,1$ km/s providing the diameter of the charge is quite high. From this point of view, it differs from other explosive substances, such as, e.g. throtile, due to the fact, that the latter has a relatively small critical diameter ($8-9$ mm) of charge while for ammonium selitra it equals to $80-100$ mm.

On the other hand, the study of detonation mechanism for Explosive Substances (ES) under the effect of high pressure in combination with deformation shearing showed that even at the very hard conditions (~ 10 HPa) shearing stresses do not result in detonation. Meanwhile we have shown that the detonative proceeding of a large number

of exothermal reactions, may be initiated by elastic wave generated by mechanical explosion of axially compressed pellets, on Brijman anvil.

In this aspect, the behaviour of ammonium selitra was of interest to be studied at the mentioned conditions to have its detonation characteristics be revealed and compared with the data obtained by other authors.

In the present work. the behaviour of ammonium selitra has been studied at explosive conditions, on Brijman anvil. Stable detonation with a low rate ($1,1 \pm 0,2$) km/s is shown to be initiated under the effect of cross elastic waves, in ammonium selitra. It is established that the self-propagation of the reaction does not depend on the diameter of charge and it takes place at a critical pressure of explosion of about 1 HPa and the density of ammonium nitrate powder of $1,4 \text{ g/cm}^3$.

Thus, it may be supposed that the initiation of super-fast solid phase chemical reactions by cross elastic waves is much more effective than by other methods of detonation initiating. May be it would explain the stable detonation of ammonium selitra independent on the diameter of charge and other factors observed by us and which are not observed by other investigators.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Munroe A. // Chem. Met. Eng., 1921, v. 26, p. 533
- [2] Aufschläger N. // Chem. Met. Eng., 1924, v. 31, p. 611
- [3] Sherrick N. // Army Ordnance, 1924, v. 4, p. 329, 395
- [4] Беляев А.Ф., Харитон Ю.Б. // ДАН СССР, 1944, т. 45, с. 164.
- [5] Беляев А.Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М., Наука, 1968, 255с.
- [6] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С. // ДАН СССР, 1986, т. 288, №3, с. 657.
- [7] Мхитарян А.А. // Агронаука, 2000, №7-8, с. 366.
- [8] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С., Хзарджян А.А. // ДАН СССР, 1987, т. 292, №4, с. 887.
- [9] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С. // ДАН СССР, 1987, т. 294, №4, с. 912.
- [10] Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А. // ДАН СССР, 1989, т. 309, №2, с. 384.
- [11] Bridgman P.W. // J.Chem. Phys, 1947, v. 15, p. 311.
- [12] Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., Наука, 1966, с. 346.
- [13] Куликов Б.Ф., Зуев В.В., Вайншенкер И.А. Минералогический справочник. Л., Недра, 1978, с.206.
- [14] Ениколопян Н.С. Проблемы химической кинетики. М., Наука, 1979, с. 325.
- [15] Горелик Г.С. Колебания и волны. М., Физ.-мат.гиз., 1959. с. 572.