А.Н. АФАНАСЕНКОВ, Б.Н. КУКИБ
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Россия

О РАБОТОСПОСОБНОСТИ СМЕСЕЙ НИТРАТА АММОНИЯ С АЛЮМИНИЕМ ПРИ ВЗРЫВЕ

Применение алюминия в смесевых составах объясняется тем, что при его окислении выделяется большое количество энергии, вследствие чего должны повыситься детонационные (скорость, давление) и взрывчатые (бризантность, метательная способность, работоспособность) характеристики состава. Однако многочисленные эксперименты показали, что это не так. Например, введение в состав до 20 % Al приводит действительно к увеличению, хотя и в меньшей степени, чем ожидалось, теплоты взрыва Q (по измерениям в калориметрической бомбе) и фугасного действия, которая тем больше, чем крупнее частицы Al. Скорость детонации мощных ВВ при введении Al снижается, причем эффект оказывается тем сильнее, чем меньше размер его частиц. Бризантность смесей практически не изменяется, критический диаметр детонации растет и т.п.

Более подробный анализ данных по аномальному поведению Al в детонационной волне содержится в обзоре [5]. Основной вывод работы [5] сводится к двум положениям: 1) реакция окисления Al протекает медленнее, чем реакция разложения ВВ матричного состава и за плоскостью Чепмена – Жуге; 2) Al окисляется в зоне реакции до высшего оксида Al_2O_3 в твердом состоянии, в результате чего объем газообразных продуктов взрыва уменьшается и они в значительной степени теряют способность превращать энергию взрыва в механическую работу.

Для оценки степени окисления алюминия в продуктах взрыва (за пределами детонационной волны) было проведено экспериментальное определение работоспособности смесей нитрата аммония (НА) с Al методом воронкообразования в песке [7]. Поскольку алюминий в продуктах взрыва будет находиться примерно в течение 100 мкс (до прорыва полости в атмосферу), то считалось, что он должен сгорать с выделением большого количества энергии. Использовались заряды диаметром, равным высоте (50-60 мм), массой от 150 до 200 г насыпной плотности; содержание Al менялось от 10 до 40 %. Глубина заложения выбиралась оптимальной для энергии конкретного заряда конкретной смеси [7]. За меру работы взрыва принимался объем воронки выброса W, а относительная работоспособность смесей f характеризовалась отношением работы взрыва смеси к работе взрыва стандартного ВВ, в качестве которого принят аммонит 6ЖВ (теплота взрыва Q_s = 1031 ккал/кг, объем газов взрыва V_s = 893 л/кг), т.е. $f = W/W_s$. Величина, обратная f, называется переводным коэффициентом K. Величина его показывает, какой по массе надо взять заряд исследуемого ВВ, чтобы при взрыве его получить ту же работу, что и при взрыве заряда стандартного ВВ массой 1 кг. Для аммонита 6ЖВ (смесь НА/ТНТ 79/21) экспериментально установлено, что ТНТ (Q = 1000 ккал/кг) полностью сгорает в селитре (Q = 380 ккал/кг) [10]. Будет ли сгорать алюминий в смеси с НА?

Работа проводилась следующим образом. Подрывались поочередно заряды исследуемой смеси и заряды стандартного ВВ (аммонита 6ЖВ) разной массы. Измерялись объемы воронок выброса W_s для аммонита 6ЖВ и строилась зависимость W_s от массы заряда M_s в виде $W_s = m + n\lg(M_s - M_o)$, где m и n – экспериментальные константы; M_o – масса заряда камуфлетного взрыва. Подставив в эту формулу объемы воронок выброса при взрыве зарядов исследуемых смесей, вычисляли M_s для аммонита. Относительная работоспособность определялась как $f_{exp} = M_s/M$.

В эксперименте использовались смеси гранулированного НА (размер зерна 0,2-0,5 мм) с алюминиевой пудрой (размер частиц порядка 5 мк) и алюминиевым порошком (размер частиц 0,28-0,355 мм).

Результаты первой серии опытов со смесями НА с алюминиевой пудрой разного состава (инициирование зарядов проводилось капсюлем-детонатором ЭД-8, инициатор 1) показали, что эти смеси малоэффективны. Работоспособность смеси НА/Al 90/10 составила всего лишь

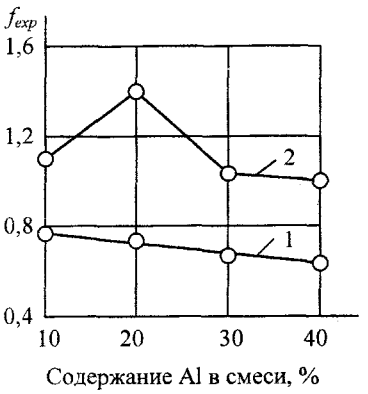


Рис.1. Зависимость работоспособности смеси нитрата аммония с алюминиевой пудрой от ее состава при слабом (1) и мощном (2) инициировании соответственно (инициаторы 1 и 4)

0,75 по отношениию к аммониту 6ЖВ и при дальнейшем увеличении содержания пудры до 40 % уменьшилась до 0,6 (рис.1, кривая 1), что всего лишь на 20 % выше, чем у чистого НА. Такие результаты можно объяснить тем, что пудра комкуется в пространстве между гранулами НА и не успевает прогреваться и реагировать (расчет температуры детонации чистого НА по термодинамическим методам дает величину примерно 1500 К) или что из-за достаточно большого критического диаметра детонации смеси (около 20 мм) при слабом инициаторе нормальная детонация в зарядах не возбуждается. Учитывая также, что в алюминизированных смесях бризантных ВВ в реальном эксперименте пудра снижает параметры детонации сильнее, чем порошок алюминия [1, 5], дальнейшая работа выполнялась, в основном, со смесями НА с порошком Al.

В четырех сериях взрывов смесей НА с порошком Al разного состава были использованы инициаторы разной мощности; в первой – капсюль-детонатор КД № 8, во второй – КД + 20 г грубодисперсного аммонита № 6, в третьей – КД + 20 г аммонита 6ЖВ, в четвертой – КД + 10 г прессованного гексогена. Соответственно, инициаторы получили номера 1-4 (табл.1). Во всех смесях размер зерна НА составлял 0,2-0,5 мм, а размер частиц порошка алюминия 0,280-0,355 мм. Инициаторы помещались в центр заряда. Эксперимент показал, что с увеличением мощности инициатора увеличивается работоспособность смесей НА с гексогеном (табл.1). Так, для смеси НА с 30 % порошка Al, обладающей максимальной работоспособностью, относительная работоспособность достигает 0,65-0,7 (инициаторы 1 и 2), 1,5 (инициатор 3) и 1,73 (инициатор 4). Это объясняется тем, что смесь имеет достаточно большой критический диаметр и (в условиях эксперимента) при слабом инициировании детонирует в неидеальном режиме. Возможна и просто затухающая детонация. Повышение мощности инициатора приводит к тому, что в зарядах возбуждается сначала нормальная детонация, а затем пересжатая детонация (инициатор 4), в которой должна выделяться вся энергия смеси. Следует отметить, что при увеличении в смеси содержания Al до 40 % в грунте обнаруживается непрореагировавший алюминий.

Таблица 1

Относительная работоспособность смесей НА с порошком Al

НА/Al	Инициатор	W, м³	M_s, г	f_{exp}
90/10	1	0,019	95	0,486
	2	0,218	111	0,553
	3	0,147	82	0,411
	4	0,302	195	1,30
80/20	1	0,091	96	0,48
	2	0,297	201	1,00
	3	0,213	77	0,383
	4	0,332	223	1,49
70/30	1	0,230	139	0,700
	2	0,344	305	1,523
	3	0,243	130	0,652
	4	0,368	260	1,73
60/40	1	0,233	97	0,484
	2	0,315	235	1,176
	3	0,298	203	1,013
	4	0,303	195	1,3

Для проверки этого вывода была проведена контрольная серия опытов со смесью НА с пудрой Al при инициаторе 4 (рис.1, кривая 2). Как видно, работоспособность смесей НА с пудрой Al увеличилась, но все же остается меньше, чем у смесей НА с порошком Al. Максимальное значение f_{exp} = 1,37 наблюдается для смеси 80/20, что примерно на 25 % меньше максимального значения f_{exp} для смеси НА с порошком Al. При содержании пудры 30 и 40 % работоспособность смеси соответствует работоспособности чистого аммонита 6ЖВ. Активность пудры нами не определялась, но если принять, что она составляет 80 % , т.е. в пудре содержится 20 % по массе оксида алюминия [4], то после внесения соответствующей поправки получим согласование значений f_{exp} для смесей НА с пудрой и порошком Al при содержании алюминия в смесях 10 и 20 %. Это свидетельствует в пользу того, что при данном содержании в смеси алюминий полностью сгорает.

Из рассмотрения совокупности приведенных данных со всей очевидностью следует, что в продуктах взрыва изученных смесей алюминий горит.

Чтобы ответить на вопрос, какова степень окисления Al, необходимо сравнить результаты независимого расчета работоспособности смесей НА с Al с данными эксперимента. Теоретические методы не позволяют решить этот вопрос [5], поэтому мы пользовались эмпирической формулой [2]

$$f = (Q/Q_s)^{0,75}(V_0/V_s)^{0,25},$$

где V_0 – объем газов взрыва, приведенный к нормальным условиям.

Как видим, в формулу входят всего два термодинамических параметра ВВ (Q и V_0), методы расчета которых для C-H-N-O-содержащих ВВ хорошо известны и подробно описаны в литературе [3, 9]. Чтобы получить эти параметры для алюминизированных ВВ, нужно постулировать некоторый механизм разложения НА в детонационной волне так же, как и механизм окисления Al.

Мы рассмотрели три схемы разложения НА [4], для каждой из которых просчитали пять вариантов окисления алюминия:

$$NH_4NO_3 \rightleftarrows N_2 + 2H_2O + 0{,}5O_2;$$

$$NH_4NO_3 \rightleftarrows 0{,}5NO + 0{,}25NO_2 + 2H_2O + 0{,}625N_2;$$

$$NH_4NO_3 \rightleftarrows 0{,}5NO_2 + 2H_2O + 0{,}75N_2.$$

Постулированы следующие механизмы окисления алюминия:

1) Al окисляется исключительно свободным кислородом или оксидами азота и не взаимодействует с водой (оптимальное содержание Al в смеси 18 %);

2) Al окисляется только водой и не взаимодействует со свободным кислородом или оксидами азота (оптимальное его содержание в смеси 31 %);

3) Al окисляется сначала свободным кислородом или оксидами азота, а когда он (или они) полностью израсходуется, то вступает в реакцию с водой (оптимальное содержание алюминия 40 %);

4) Al окисляется сначала водой, а когда она израсходуется, то остальными окисляющими элементами (оптимальное содержание Al 40 %);

5) Al окисляется и кислородом, и оксидами азота и водой, причем пропорционально их объемной концентрации в продуктах взрыва (оптимальное содержание Al 40 %).

Были просчитаны все 15 предполагаемых механизмов взрывного разложения смесей НА с Al. В качестве примера в табл.2 приведены рассчитанные на 1 кг объемы сухих газообразных продуктов и теплоты взрыва смесей НА с алюминием при разложении НА. Результаты расчета для второй и третьей схем разложения НА несколько отличаются, но по сути подобны.

Анализ результатов расчета показал, что ни один из методов расчета (по пяти вышеуказанным вариантам и трем схемам распада НА) не соответствует в полной мере экспериментальным данным (которые приняты в качестве критерия для выбора правильного варианта расчета, точность их измерения не обсуждалась). Исходя из того, что первая схема является общепризнанной при детонации НА, вариант расчета 3 дает максимальную теплоту взрыва смесей

НА с Al и эксперимент дает максимальную работу взрыва смесей при мощном инициировании, мы приняли следующий механизм разложения смесей НА с Al:

- нитрат аммония распадается по первой схеме;
- свободный кислород окисляет Al до Al_2O_3. Если Al много, а кислорода не хватает, то Al окисляется водой до полного ее расходования. После этого оставшийся алюминий в реакциях не участвует и является балластам;
- дальнейшее увеличение содержания Al приводит к быстрому снижению детонационных характеристик и работоспособности смесей НА с Al.

Таблица 2

Объем газообразных продуктов (в числителе) и теплота взрыва (в знаменателе) смесей НА с Al (разложение НА по первой из указанных схем)

НА/Al	Вариант					Опыт в бомбе Долгова [8]
	1	2	3	4	5	
90/10	316 1302	502 927	316 1302	502 927	440 1052	350 1160
80/20	224 1830	585 1226	249 1901	585 1226	460 1476	450 1520
70/30	196 1600	667 1526	373 2117	686 1526	481 1900	600 1680
60/40	168 1372	588 1355	498 2332	504 2313	500 2325	580 1505
50/50	140 1145	490 1129	420 1959	420 1959	420 1959	485 1260
40/60	112 916	392 903	336 1567	336 1567	336 1567	400 –

Таблица 3

Рассчитанные термодинамические параметры и работоспособность смесей НА с алюминием

НА/Al	V_0, л/кг	Q, ккал/кг	f	D, км/с
90/10	820	1080	1,01	5,68
80/20	672	1719	1,37	6,11
70/30	588	2029	1,50	6,17
60/40	504	2338	1,60	6,15
50/50	420	1967	1,34	5,58

В табл.3 приведены результаты расчета термодинамических величин V_0 и Q, работоспособности f и скорости детонации смесей D, соответствующие принятому механизму (рис.2). Значение $f_{exp} = 0{,}47$ для чистого НА получено при крупномасштабном взрыве заряда НА массой 32000 кг [6].

Как видим, наблюдается вполне удовлетворительное соответствие результатов расчета и эксперимента: опытная и расчетная кривые качественно подобны. Близость значений максимумов на кривых может трактоваться в пользу предположения о полном сгорании алюминия в продуктах взрыва нитрата аммония при его содержании от 10 до 30 %.

Рассмотрение других «теоретических» схем нами не проводилось, а была предпринята попытка решить обратную задачу: по опытным значениям V_c и Q_c (в предположении, что они верны), определить схему взрывчатого разложения смесей НА с Al, причем за основу распада чистого НА была принята первая схема. Приближенное уравнение реакции взрывчатого превращения для 1 кг смеси записывалось в виде

$$z_1NH_4NO_3 + z_2Al \Rightarrow$$
$$\Rightarrow x_1Al + x_2Al_2O_3 + x_3H_2O + x_4H_2 + x_5N_2 + x_6O_2.$$

Для нахождения неизвестных коэффициентов x_1-x_6 (z_1, z_2 заданы) на основе материального баланса запишем четыре уравнения:

$$x_1 + 2x_2 = z_2;$$
$$x_5 = z_1;$$
$$x_3 + x_4 = 2z_1;$$
$$3x_2 + x_3 + 2x_6 = 3z_1.$$

К этим уравнениям добавляются два уравнения для расчета V_c и Q_c:

$$22{,}4(x_4 + x_5 + x_6) = V_c;$$
$$399{,}4\,x_2 + 67{,}5\,x_3 - 84{,}7\,z_1 = Q_c,$$

где 399,4; 67,5 и 84,7 – теплота образования оксида алюминия, воды жидкой и нитрата аммония соответственно. Итак имеем систему шести уравнений с шестью неизвестными, т.е. система определена. Величины z_1 и z_2 рассчитывались исходя из состава смеси, а величины V_c и Q_c брались по данным опыта Долгова (табл.2). В результате расчета оказалось, что для некоторых смесей коэффициенты x_1 и x_3 отрицательны, в результате чего система уравнений стала переопределенной. Ее вновь решали сначала без уравнения для V_c, затем без уравнения для Q_c и полученные два значения каждого коэффициента x_1-x_6 усредняли. Полученные оптимальные величины приведены в табл.4. Отметим два существенных обстоятельства:

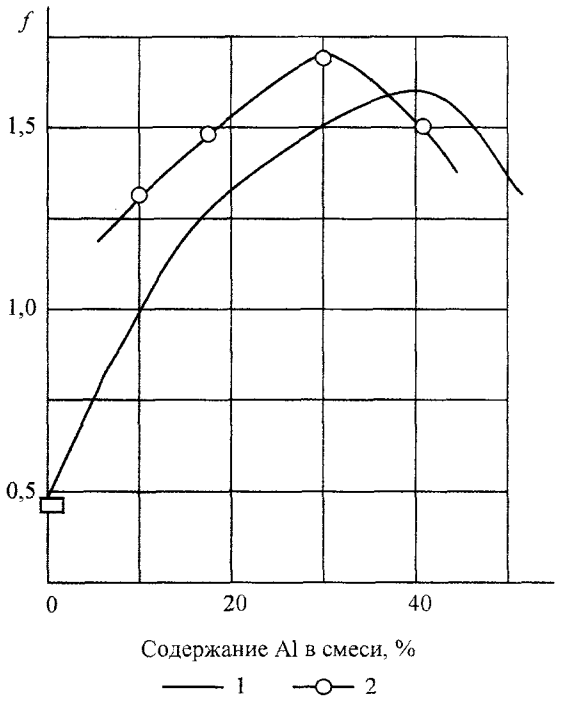


Рис.2. Зависимость максимальной работоспособности смеси нитрата аммония с порошком алюминия от их состава
1 и 2 – расчетные и экспериментальные данные соответственно

- при содержании алюминия в смесях с НА от 0 до 30 % он полностью окисляется; при большем содержании часть Al остается в исходном состоянии, но из продуктов исчезает вода, соответственно, увеличивается содержание водорода;
- для всех смесей в продуктах взрыва содержится свободный кислород, концентрация которого (по объему) μ находится в пределах 9-13 %. Такой результат можно отнести к разряду «сюрпризов» алюмосодержащих смесей, согласно терминологии авторов [5]. Действительно, трудно объяснить, почему свободный кислород в продуктах взрыва не реагирует ни с алюминием, ни с водородом. Однако есть данные, что при детонации бинарных газовых смесей кислорода с горючим (водород, окись углерода, этилен) нижний концентрационный предел детонации по кислороду составляет 10 % [6]. Если же взять другой механизм разложения смесей, то получим другой состав продуктов взрыва и другие коэффициенты.

Таблица 4

Значения коэффициентов в модельной реакции взрывчатого превращения смесей НА с Al

НА/Al	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6 (μ)
90/10	0	1,85	21,0	1,50	11,25	3,60 (9,6)
80/20	0	3,70	13,15	6,85	10,00	2,87 (8,7)
70/30	0	5,56	3,09	14,42	8,75	3,25 (11)
65/35	1,71	5,63	0	16,25	8,13	3,75 (13,2)
60/40	4,09	5,36	0	15,00	7,50	3,21 (12,5)
50/50	9,56	4,48	0	12,50	6,25	2,65 (12,4)

Таким образом, полученные опытные данные по работоспособности смесей НА с алюминием в настоящий момент не могут служить критерием для выбора конкретной модели их взрывчатого превращения, но могут стать основой для развития новых воззрений на механизм окисления алюминия во взрывных и детонационных процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Архипов В.И., Махов В.Н., Пепекин В.И., Щетинин В.Г.* // Химическая физика. 1999. Т.18. № 12.

2. *Афанасенков А.Н., Котова Л.И., Кукиб Б.Н.* // Детонация (X симпозиум по горению и взрыву) // ИХФЧ РАН: Черноголовка, 1992.

3. *Болховитинов Л.Г., Перник Л.М.* // Энергетическое строительство.1991. № 7.

4. *Дубнов Л.В.* Промышленные взрывчатые вещества / Л.В.Дубнов, Н.С.Бахаревич, А.И.Романов. М.: Недра, 1988.

5. *Ермолаев Б.С., Хасаинов Б.А., Боден Ж., Прель А.-Н.* // Химическая физика. 1999. Т.18. № 6.

6. *Зельдович Я.Б.* Теория детонации / Я.Б.Зельдович, А.С.Компанеец. М.: Гостеориздат, 1955.

7. *Кукиб Б.Н., Иоффе В.Б., Александров В.Е.* // Взрывное дело.1982. № 84/41.

8. *Меньшиков Б.А., Кукиб Б.Н., Иоффе В.Б.* // Научные сообщения / Институт горного дела им. А.А.Скочинского. М., 1969.

9. Физика взрыва / Под ред. К.П.Станюковича, М.: Наука, 1975.

10. *Cowan G.R., Balchan A.S.* Phys. Fluids. 1965. Vol.8. № 10.