

BADANIE CHARAKTERYSTYK DETONACYJNYCH MIESZANIN AZOTANU AMONU I PYŁU ALUMINIOWEGO

ANDRZEJ MARANDA
ANDRZEJ PAPLIŃSKI
EDWARD WŁODARCZYK

Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów prędkości detonacji mieszanin azotanu amonu i pyłu aluminiowego w funkcji zawartości i stopnia rozdrobnienia składników. Podano również interpretację fizykochemiczną uzyskanych rezultatów.

1. Wstęp

Na przełomie dwóch ostatnich stuleci zostały opatentowane pierwsze mieszaniny wybuchowe zawierające w swoim składzie aluminium [1 - 3]. Następnie H. Kast w kilku kolejnych publikacjach [4 - 7] przedstawił możliwość zastosowania aluminizowanych materiałów wybuchowych (MW-Al) w technice wojskowej. Przed pierwszą wojną światową mieszaniny azotanu amonu i pyłu aluminiowego (amonale) były sporadycznie stosowane w przemyśle górniczym, a nawet przez kilka lat w górnictwie węglowym. W okresie I wojny światowej nastąpiło zwiększenie zainteresowania wszelkimi rodzajami materiałów wybuchowych (MW). W Rosji, Anglii i Austrii zastosowanie znalazły amonale zawierające niewielkie dodatki trotylu i węgla. Po I wojnie światowej ceny aluminium obniżyły się na tyle wystarczająco, aby z ekonomicznego punktu widzenia korzystne było włączenie go do niektórych receptur dynamitów [8]. Następnie pył aluminiowy był wykorzystywany w większości kolejno opracowywanych rodzajów przemysłowych MW.

Oprócz prac aplikacyjnych prowadzone były również eksperymenty w celu określenia charakterystyk detonacyjnych amonali. Wyniki pomiaru prędkości detonacji w funkcji średnicy ładunku wykazały, że w warunkach praktycznych amonale nie detonują w reżimach idealnych. W badaniach zależności prędkości detonacji od średnicy ładunku, przedstawionych w pracach [9 - 12] nie stwierdzono plateau, charakterystycznego dla wysokoenergetycznych MW. Badano również wartość prędkości detonacji w funkcji gęstości amonalu $D = f(\rho_0)$ [9, 11, 13]. W uzyskanej zależności $D = f(\rho_0)$ stwierdzono maksimum, którego usytuowanie zależy od stopnia rozdrobnienia składników, średnicy ładunku i zawartości pyłu aluminiowego. Stężenie pyłu aluminiowego w amonalu ma również decydujący wpływ na wartość prędkości detonacji i średnicy krytycznej [10, 13].

Pomiędzy danymi przedstawionymi w poszczególnych pracach występują duże różnice ilościowe, wynikające przypuszczalnie z odmiennych warunków prowadzenia pomiarów (gęstość, średnica i otoczka ładunku) oraz stosowania składników amonali o zróżnicowanym stopniu rozdrobnienia. Pomimo dość dużej ilości publikacji, brak jest w literaturze opracowania, w którym problem przebiegu charakterystyk detonacyjnych amonali ujęty byłby kompleksowo z uwzględnieniem wszystkich czynników determinujących ich kształt.

W niniejszej pracy przeprowadzono badania prędkości detonacji w funkcji ilości i stopnia rozdrobnienia poszczególnych składników. Przedstawiono również interpretację fizykochemiczną uzyskanych wyników.

2. Część eksperymentalna

Parametry detonacyjne wybuchowych mieszanin zależą od rodzaju, zawartości, stopnia rozdrobnienia i wymieszania komponentów. W pracy przeprowadzono badania prędkości detonacji amonali dla mieszanin składających się z różnych rodzajów azotanu amonu i pyłu aluminiowego:

- Pył aluminiowy płatkowany, produkcji austriackiej firmy Benda-Lutz-Werke o powierzchni krycia 5500 cm²/g, pokryty natłustką z kwasu stearynowego (2% mas.), zawartość Al₂O₃ — 30,9% mas., gęstość — 2,998 g/cm³ (P-1).
- Pył aluminiowy granulowany, produkcji radzieckiej PA-4 o średnim rozmiarze ziaren 0,055 mm, zawartość Al₂O₃ — 7,5% mas., gęstość — 2,768 g/cm³ (P-2).
- Pył aluminiowy granulowany, produkcji Zakładów Metalurgicznych w Skawinie, dodatkowo przesiewany w celu wyselekcjonowania ziaren o wielkości 0,2-0,3 mm, zawartość Al₂O₃ — 0,6% mas., gęstość — 2,708 g/cm³ (P-3).

Używano azotanu amonu mielony (0,06-0,3 mm) i granulowany (1,2-2,0 mm).

Technologia przygotowywania próbek amonali polegała zasadniczo na przesianiu, wysuszeniu i pionowym przesianiu saletry amonowej, a następnie mechanicznym jej wymieszaniu z pyłem aluminiowym. Stosowano długotrwałe mieszanie aż do całkowitego, wizualnie stwierdzonego ujednorodnienia próbek. Badania prowadzono dla stałej porowatości (P), którą obliczono korzystając ze wzoru 2.1:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_m}\right) 100\%, \quad (2.1)$$

gdzie: ρ_0 — gęstość badanej mieszaniny g/cm³,

ρ_m — gęstość maksymalna g/cm³.

Gęstość maksymalną obliczano uwzględniając addytywny wkład gęstości poszczególnych składników. Ze względów technologicznych, wszystkie badane mieszaniny miały porowatość 47%. Pomiar prędkości detonacji przeprowadzono w rurach stalowych 36/42 mm. Eksperymenty prowadzono metodą czujników zwarciovych z wykorzystaniem czterokanałowego nanosekundomierza. Oszacowany błąd pomiarowy wynosił około 3%. Uzyskane wyniki eksperymentów przedstawiono na rys. 1. Natomiast w tabeli I zestawiono rezultaty obliczeń ciepła i temperatury wybuchu amonali.

3. Analiza i interpretacja fizykochemiczna uzyskanych wyników

Uzyskane zależności prędkości detonacji od zawartości pyłu aluminiowego mają podobny charakter jakościowy jak zależności otrzymane przez innych autorów [9, 13]. Występują różnice ilościowe, które wynikają z odmiennych warunków rozprzestrzeniania się procesu detonacji (różne średnice ładunków) oraz innego rozdrobnienia składników amonali.

Duży wpływ rozdrobnienia azotanu amonu i pyłu aluminiowego potwierdzony został również w niniejszych badaniach. Zaobserwowane zostały różnice w przebiegu zależności $D = f(\% \text{ pyłu aluminiowego})$ oraz uzyskiwanej wartości maksymalnej prędkości detonacji. Krzywe ilustrujące tę zależność można podzielić na trzy podstawowe odcinki.

1°. Odcinek wzrostu wartości prędkości detonacji. Zakres tego odcinka dla badanych rodzajów pyłu aluminiowego wynosił: P-1 (0-10%), P-2 (0-10%), P-3 (4-20%). Wzrost prędkości detonacji jest spowodowany coraz większym udziałem glinu w egzotermicznych reakcjach chemicznych. Następuje zwiększanie się temperatury i ciepła wybuchu (tabela I), które jest w coraz większej ilości przekazywane na podtrzymanie fali uderzeniowej, propagującej się w niezaburzonym MW i inicjującej kolejne etapy wybuchowej przemiany. Nietypowy jest początkowy fragment analizowanej zależności dla przypadku mieszanin zawierających pył P-3, gdzie do zawartości 4%

Tabela I. Parametry termochemiczne amonali

Nr. próbki	1	2	3	4	5	6
Materiał wybuchowy						
Skład %						
Azotan amonu	95	90	85	80	75	70
Pył aluminiowy P-1	5	10	15	20	25	30
Temperatura wybuchu K	2168,8	2726,3	3263,8	3794,8	4286,1	4536,4
Ciepło wybuchu kcal/kg	611,8	839,6	1067,8	1300,2	1520,3	1639,4
Nr. próbki	7	8	9	10	11	12
Materiał wybuchowy						
Skład %						
Azotan amonu	95	90	85	80	75	70
Pył aluminiowy P-2	5	10	15	20	25	30
Temperatura wybuchu K	2373,7	3108,1	3808,8	4462,3	4815,5	5126,3
Ciepło wybuchu kcal/kg	695,8	1006,2	1315,7	1617,7	1792,6	1953,1
Nr. próbki	13	14	15	16	17	18
Materiał wybuchowy						
Skład %						
Azotan amonu	95	90	85	80	75	70
Pył aluminiowy P-3	5	10	15	20	25	30
Temperatura wybuchu K	2429,7	3215,8	3971,3	4600,6	4959,4	5294,3
Ciepło wybuchu kcal/kg	718,9	1053,9	1391,8	1688,3	1869,7	2046,6

nie zaobserwowano przyrostu wartości prędkości detonacji, co jest związane z tym, że gruboziarnisty pył aluminiowy w małym stopniu uczestniczy w procesach chemicznych.

- 2°. Odcinek względnego plateau, charakteryzujący się niewielkimi zmianami (± 50 m/s) prędkości detonacji, zawarty w zakresie ilości pyłu aluminiowego *P-1* (10-16%), *P-2* (10-18%), *P-3* (20-28%). Na tym odcinku występuje maksymalna prędkość detonacji (D_{max}), której usytuowanie w stosunku do osi współrzędnych jest uzależnione od stopnia rozdrobnienia pyłu aluminiowego i zawartości tlenku Al_2O_3 . Największą wartość D_{max} mają mieszaniny zawierające pył *P-2* (3670 m/s) — 14% pyłu oraz pył *P-1* (3460 m/s) — 14% pyłu, natomiast najmniejszą pył *P-3* (3260 m/s) — 22% pyłu. Czynniki determinującymi wartości D_{max} i zawartość pyłu aluminiowego, przy której D_{max} występuje, są: powierzchnia właściwa pyłów oraz ilość metalicznego glinu. Przeprowadzona ilościowa analiza wykazała, że zawartość tlenku glinu w pyłach jest proporcjonalna do powierzchni właściwej pyłu. Zwiększenie stopnia rozdrobnienia powoduje rozwinięcie powierzchni reakcji chemicznej a więc intensyfikację szybkości generowania się ciepła. Natomiast z drugiej strony następuje wzrost zawartości tlenku glinu, który działa negatywnie odbierając ciepło ze strefy reakcji. Wypadkowa wymienionych oddziaływań określa położenie D_{max} w płaszczyźnie współrzędnych D , % zawartości pyłu aluminiowego.
- 3°. Odcinek spadku prędkości detonacji przy zawartościach pyłu aluminiowego: *P-1* ($> 16\%$), *P-2* ($> 18\%$), *P-3* ($> 28\%$). Gradient spadku prędkości detonacji jest większy w przypadku mieszanin zawierających pył aluminiowy o większej zawartości tlenku glinu, którego obecność powoduje zmniejszanie się ciepła wybuchu, a więc również ciepła przekazywanego na czoło fali detonacyjnej.

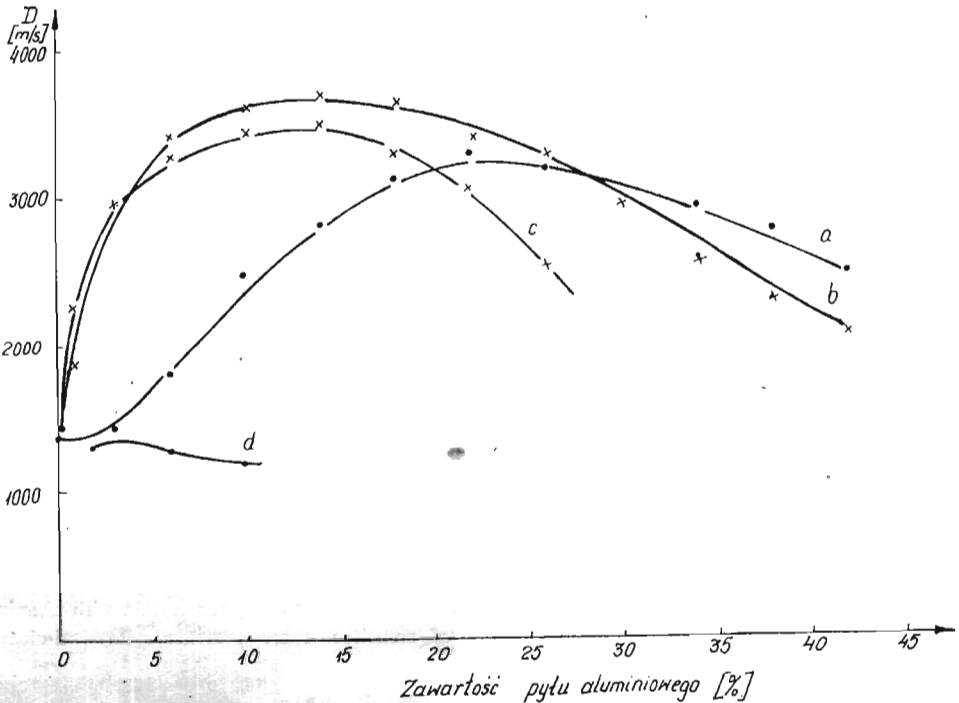
W pracach [9, 10, 14] zjawisko występowania maksimum w zależności $D = f(\% Al)$ było wyjaśniane powstawaniem w amonalu, przy dużych zawartościach pyłu aluminiowego, niepełnych tlenków glinu — Al_2O , AlO . Hipoteza ta w aspekcie przeprowadzonych pomiarów i obliczeń termochemicznych wydaje się nie do przyjęcia. Wyniki obliczeń termochemicznych wykazują, że niewielkie ilości Al_2O (0,001 mol/kg MW) występują w produktach wybuchu dopiero przy zawartości pyłu aluminiowego 38%, a więc daleko poza odcinkiem względnego plateau. Powstawania niższych tlenków glinu nie należy również w warunkach detonacji wiązać z hipotetyczną temperaturą wrzenia Al_2O_3 (3253 K) jak stwierdzono w pracy [9], ponieważ jest to temperatura określona dla ciśnienia normalnego. Ze wzrostem ciśnienia następuje zwiększanie się temperatury rozkładu (wrzenia) Al_2O_3 i zmniejszanie się ilości Al_2O i AlO .

Powodem występowania analizowanego maksimum jest niepełne przereagowanie glinu. W strefie reakcji chemicznej fali detonacyjnej, część glinu reaguje z zawierającymi tlen produktami rozkładu azotanu amonu, w wyniku czego wydziela się duża ilość ciepła. Część ciepła jest wykorzystywana do podtrzymywania fali detonacyjnej, natomiast reszta do podgrzania nieprzereagowanej pozostałości pyłu aluminiowego. W danych warunkach przebiegu procesu detonacji, tylko określona ilość glinu może przereagować w strefie reakcji. Jeżeli zawartość glinu w pyłach aluminiowych jest większa od tej ilości, wówczas nadmiar glinu oraz pozostałe składniki pyłu tworzą „balast energetyczny” i następuje spadek prędkości detonacji. Brak korelacji pomiędzy parametrami detonacyjnymi a termo-

chemicznymi (określonymi przy założeniu pełnego przereagowania glinu) przy dużych zawartościach pyłu aluminiowego jest jednym z dowodów proponowanej hipotezy.

Należy zwrócić uwagę na wpływ zawartości tlenku glinu w pyłe na prędkość detonacji, zwłaszcza przy dużej ilości pyłu aluminiowego. Ze względu na pochłanianie znacznej części ciepła wydzielanego w strefie reakcji chemicznej przez tlenek, który pełni w tym wypadku rolę czynnika inercyjnego, zaznacza się spadek prędkości detonacji wraz ze wzrostem ilości pyłu w wyjściowej wybuchowej mieszaninie. Szczególnie intensywny spadek prędkości detonacji wraz ze wzrostem zawartości aluminium, widoczny jest dla pyłu *P-1*.

Jak widać z przeprowadzonych badań, oddziaływanie pyłu aluminiowego na przebieg procesu detonacji ma charakter kompleksowy, obok ilości pyłu znaczący wpływ ma stopień jego rozdrobnienia oraz zawartość tlenku glinu, który ze względów technologicznych znajduje się w każdym pyłe. Również bardzo istotna jest wielkość ziaren utleniacza, do którego pył jest dodawany. Widać to szczególnie na przykładzie mieszanin granulowanego azotanu amonu z pyłem *P-1* (krzywa *d* na rys. 1). Ze względu na utrudniony dostęp pro-



Rys. 1. Wpływ zawartości pyłu aluminiowego na prędkość detonacji amonali: a — azotan amonu mielony, pył aluminiowy *P-3*; b — azotan amonu mielony, pył aluminiowy *P-2*; c — azotan amonu mielony, pył aluminiowy *P-1*; d — azotan amonu granulowany, pył aluminiowy *P-1*

duktów rozkładu azotanu amonu z wewnętrznych partii granulek azotanu, część rozłożonego utleniacza nie wchodzi w reakcję z glinem, co warunkuje niską wartość prędkości detonacji.

Uzyskane wyniki pomiaru prędkości detonacji w pośredni sposób wyjaśniają kinetykę reakcji glinu w strefie reakcji chemicznej fali detonacyjnej, propagującej się w amonalach.

Dalszym krokiem w kierunku wyjaśnienia tych procesów jest przeprowadzenie dokładnych badań średnicy krytycznej i szerokości strefy reakcji chemicznej mieszanin azotanu amonu i pyłu aluminiowego, których rezultaty zostaną przedstawione w kolejnej pracy.

Literatura

1. R. ESCALES, pat. bryt. 24377, 1899.
2. R. ESCALES, pat. belg. 145599, 1899.
3. G. ROTH, pat. niem. 172327, 1900.
4. H. KAST, Jahresber Mil. Vers-Amt. 8, 48, 1902.
5. H. KAST, Jahresber Mil. Vers-Amt. 9, 18, 1903.
6. H. KAST, Jahresber Mil. Vers-Amt. 10, 4, 1905.
7. H. KAST, Jahresber Mil. Vers-Amt. 13, 17, 1908.
8. *Encyklopedia of Explosives and Related Items*, vo. I, 148 - 50, Picatinny Arsenal, Dover N. J. 1960.
9. M. A. COOK, A. S. FILLER, R. T. KEYES, W. S. PARTRIDGE, W. O. URSENBACH, *J. Phys. Chem.* 61, 2, 189, 1957.
10. M. A. COOK, *The Science of High Explosives*, Reinhold PC New York 1959.
11. Б. Я. СВЕТЛОВ, Взрывное дело 52/9, 1963
12. К. К. ШВЕДОВ, Мат. II Всес. Сов. по Детонации, Черногловка 1981
13. П. М. МОЙСЕНКО, Взрывное Дело 75/32, 1975
11. L. BREWER, W. A. SEARCY, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5308, 1951.

Р е з ю м е

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕЙ АЗОТНОКИСЛОГО АММОНИЯ И АЛЮМИНИЕВОЙ ПЫЛИ

В работе представлены результаты измерений скорости детонации смесей азотнокислого аммония и алюминиевой пыли в функции содержания и степени размельчения компонентов. Приведена тоже физико-химическая интерпретация полученных результатов.

S u m m a r y

INVESTIGATION OF DETONATION CHARACTERISTICS OF AMMONIUM NITRATE AND ALUMINIUM POWDER MIXTURES

In the paper, results of measurements of detonation velocity of ammonium nitrate with aluminium powder added for various content and comminution of constituents are presented. Physical-chemical interpretation of obtained results is also included.

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 15 marca 1988 roku.