

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ШОСТКИНСЬКИЙ ІНСТИТУТ**

До друку та в світ  
дозволю на підставі  
«Єдиних правил»,  
п. 2.6.14  
Начальник організаційно-методичного  
управління

В. Б. Юскаєв

**ЕНЕРГОНАСИЧЕНІ МАТЕРІАЛИ  
ТА ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ФІЗИКИ**

*Конспект лекцій*

Усі цитати, цифровий та  
фактичний матеріал,  
бібліографічні  
відомості перевірені,  
запис одиниць відповідає стандартам  
Укладач

С. В. Тимофіїв

Відповідальний за випуск  
завідувач кафедри хімічної  
технології високомолекулярних сполук  
ШІ СумДУ

В. К. Лукашов

Директор ШІ СумДУ

В. Л. Акуленко

Суми  
Сумський державний університет  
2016

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ШОСТКИНСЬКИЙ ІНСТИТУТ**

**С. В. Тимофіїв**

**ЕНЕРГОНАСИЧЕНІ МАТЕРІАЛИ  
ТА ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ФІЗИКИ**

*Конспект лекцій*

Суми  
Сумський державний університет  
2016

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ШОСТКИНСЬКИЙ ІНСТИТУТ**

**ЕНЕРГОНАСИЧЕНІ МАТЕРІАЛИ  
ТА ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ФІЗИКИ**

*Конспект лекцій*

для студентів спеціальності 7.05130108  
«Хімічні технології високомолекулярних сполук  
за напрямом підготовки 6.051301 «Хімічна технологія»  
денної та заочної форм навчання

Затверджено  
на засіданні кафедри хімічної  
технології високомолекулярних  
сполук як конспект лекцій із  
дисципліни «Енергонасичені  
матеріали та основи хімічної  
фізики».  
Протокол № 5 від 20.02.2016.



Суми  
Сумський державний університет  
2016

Енергонасичені матеріали та основи хімічної фізики:  
конспект лекцій / укладач С. В. Тимофіїв. – Суми : Сумський  
державний університет, 2016. – 132 с.

Кафедра хімічної технології високомолекулярних сполук  
ШІ СумДУ

## ЗМІСТ

	С.
Передмова .....	7
Вступ .....	8
1 Загальна характеристика вибухових речовин .....	11
1.1 Режими вибухових перетворень .....	11
1.1.1 Вплив густини заряду ВР на режими вибухових перетворень .....	13
1.2 Умови перебігу реакції у формі вибуху .....	14
1.3 Вимоги, що ставляться до ВР і складів на їх основі .....	18
1.4 Класифікація ВР і складів на їх основі .....	19
1.4.1 Ініціювальні ВР .....	20
1.4.2 Бризантні ВР .....	21
1.4.3 Метальні ВР .....	24
1.4.4 Піротехнічні склади .....	25
2 Зміни у вибухових речовинах під час зберігання .....	25
2.1 Основні форми хімічного перетворення ВР .....	25
2.2 Механізми самоприскорення реакцій .....	27
2.2.1 Тепловий механізм самоприскорення реакції .....	27
2.2.2 Автокаталітичний механізм самоприскорення реакції ....	28
2.3 Загальна характеристика повільного хімічного перетворення .....	29
2.4 Стійкість ВР .....	30
2.4.1 Хімічна стійкість ВР .....	31
2.4.2 Основні методи визначення хімічної стійкості .....	34
2.4.3 Фізична стійкість .....	36
3 Горіння конденсованих ВР .....	38
3.1 Горіння в замкненому об'ємі без кисню повітря .....	38
3.1.1 Горіння летких ВР .....	38
3.1.2 Горіння ВР за наявності екзотермічної реакції в конденсованій фазі .....	39
3.2 Горіння ВР на повітрі .....	40
3.3 Граничні умови горіння конденсованих ВР .....	40
3.4 Нестійке горіння ВР .....	41

3.4.1 Газодинамічні умови стійкості горіння .....	42
3.4.2 Нестійке горіння порошкоподібних ВР .....	45
3.4.3 Нестійке горіння рідких ВР .....	46
3.4.4 Фізична основа відмінності між ініціювальними, бризантними ВР і порохами .....	47
4 Детонація конденсованих ВР .....	49
4.1 Виникнення і поширення детонації .....	49
4.2 Гідродинамічна теорія детонації .....	50
4.3 Адіабата Гюгоніо .....	52
4.4 Розрахунок параметрів детонації .....	54
4.5 Вплив різних факторів на стійкість детонації конденсованих ВР .....	54
4.5.1 Вплив природи ВР на критичний діаметр .....	56
4.5.2 Вплив оболонки заряду на критичний діаметр і швидкість детонації .....	56
4.5.3 Залежність критичного діаметра від фізичного стану ВР .....	57
4.5.4 Вплив густини ВР на критичний діаметр та швидкість детонації .....	57
4.5.5 Вплив величини частинок на критичний діаметр і швидкість детонації .....	58
4.5.6 Вплив температури, інертних домішок і сили початкового імпульсу на швидкість детонації .....	58
4.6 Принцип Харитона, або основний закон детонації .....	59
4.7 Визначення бризантної та фугасної дій вибухової речовини .....	60
5 Склад та об'єм продуктів вибухового перетворення ВР .....	61
5.1 Кисневий баланс і кисневий коефіцієнт .....	62
5.2 Складання рівняння реакції вибухового перетворення .....	64
5.3 Об'єм продуктів вибуху .....	68
5.4 Експериментальне визначення складу та об'єму продуктів вибуху .....	69
6 Теплота, температура і тиск продуктів вибуху .....	70
6.1 Розрахунок теплоти вибуху .....	71
6.2 Розрахунок температури вибуху .....	72

6.3 Розрахунок тиску вибухового перетворення .....	75
7 Збудження горіння і детонації ВР .....	76
7.1 Види початкового імпульсу .....	78
7.2 Займистість ВР .....	79
7.3 Збудження вибухового перетворення механічним імпульсом .....	82
7.3.1 Виникнення вогнищ розігрівання за рахунок тертя між частинками або шарами ВР під час її течії .....	82
7.3.2 Виникнення місцевого розігрівання під час тертя між твердими поверхнями або частинками .....	85
7.3.3 Виникнення вогнищ розігрівання при швидкому стискуванні пухирців газу або пари, що містяться у ВР .....	86
7.4 Виникнення вибуху заряду в корпусі снаряда від струсу під час пострілу або від удару об перешкоду ....	87
7.5 Дія вибухового імпульсу на ВР .....	87
7.5.1 Фактори, що впливають на чутливість до дії вибухового імпульсу на ВР .....	89
7.6 Фізичні та хімічні фактори, що впливають на чутливість ВР .....	89
7.7 Експериментальні методи оцінювання чутливості ВР та ефективності початкового імпульсу .....	91
7.7.1 Чутливість до удару .....	91
7.7.2 Чутливість до тертя .....	93
7.7.3 Чутливість до термічних впливів .....	94
7.7.4 Чутливість до детонаційного імпульсу .....	95
7.7.5 Визначення ініціувальної здатності ініціувальних ВР ...	96
8 Ініціувальні ВР .....	97
8.1 Загальна характеристика ініціувальних ВР .....	97
8.2 Вимоги, що ставляться до ініціувальних ВР .....	99
8.3 Класифікація ініціувальних ВР .....	100
8.4 Техніка безпеки під час роботи з ініціувальними ВР .....	101
8.5 Гримуча ртуть .....	103
8.6 Азид свинцю .....	106
8.7 Тринітрорезорцинат свинцю .....	110

8.8 Суміш азиду свинцю і ТНРС .....	113
8.9 Тетразен .....	115
8.10 Перспективні ініціювальні ВР .....	117
9 Бризантні ВР .....	119
9.1 Нітросполуки .....	119
9.1.1 Тротил .....	121
9.2 Нітраміни .....	123
9.2.1 Тетрил .....	124
9.2.2 Гексоген .....	125
9.2.3 Октоген .....	127
9.3 Нітроестери .....	128
9.3.1 ТЕН .....	129
Список літератури .....	131



## ПЕРЕДМОВА

Цей конспект лекцій – курс дисципліни «Енергонасичені матеріали та основи хімічної фізики» для студентів, які навчаються за напрямом 6.051301 «Хімічна технологія» та спеціалізуються у галузі виробництва полімерних матеріалів, вибухових речовин, порохів і твердих ракетних палив.

У конспекті узагальнений і поданий у формі, доступній для освоєння студентами, матеріал із теорії горіння і вибуху енергонасичених матеріалів про процеси, що відбуваються під час їх зберігання, методи розрахунків параметрів вибухового перетворення. З урахуванням науково-технічних досягнень подані відомості про властивості індивідуальних вибухових речовин та методи їх виробництва. Матеріал викладений з урахуванням того, що студенти попередньо вивчають такі дисципліни, як «Прикладна фізика горіння і вибуху», «Органічна хімія», «Хімія і фізика високомолекулярних сполук».

Конспект лекцій відповідає робочій програмі, розробленій на підставі освітньо-кваліфікаційної характеристики та освітньо-професійної програми підготовки бакалаврів за напрямом 6.051301 «Хімічна технологія».

## ВСТУП

Уся різноманітність вибухових речовин (ВР) і складів на їх основі являє собою широкий ряд енергонасичених матеріалів (ЕНМ). Термін ЕНМ найбільш повно окреслює їх сутність, що виражається певною їх поведінкою щодо різних впливів і своєрідності відповідних реакцій, властивих лише ЕНМ. ЕНМ – це хімічні сполуки, що перебувають у нормальних умовах в одному з відомих агрегатних станів: твердому, рідкому або газоподібному. У цьому розумінні, а також у сукупності своїх фізичних, механічних, теплофізичних властивостей ЕНМ якісно не відрізняються від інших інертних матеріалів і навіть можуть у ряді випадків виконувати функцію конструкційних матеріалів. Проте термін ЕНМ означає те, що ЕНМ мають запас потенціальної хімічної енергії, яка може бути виділена, а потім і реалізована лише за певних умов. Ці умови передбачають цілеспрямований вплив на ЕНМ, що забезпечує необхідний режим енерговиділення.

Поряд із терміном ЕНМ також широко використовується термін «вибухова речовина» (ВР). ВР є таким засобом виконання роботи, що дозволяє одержувати високу потужність за мінімальної його ваги та об'єму. Ця властивість ВР і визначає доцільні умови застосування їх у військовій справі та промисловості.

Виникає природне запитання, чим саме зумовлені висока потужність і руйнівна дія ВР. Є думка, що основною причиною руйнівної дії вибуху є величезний запас енергії, що нібито міститься у ВР. Проте загальна кількість теплоти, що виділяється при вибуху ВР, менша за теплоту згоряння такої самої кількості палива. Так, під час вибуху 1 кг тротилу виділяється 1 000 ккал, нітрогліцерину – 1 500 ккал, а під час горіння 1 кг вугілля виділяється 8 000 ккал, деревини – 4 500 ккал. Однак за такого порівняння ми беремо теплоту горіння для 1 кг палива, не враховуючи кількості кисню, необхідної для згоряння палива. ВР не вимагає для свого вибуху

додаткового кисню, оскільки він міститься у самій ВР. Тому правильно й теплоту згоряння палива розраховувати на 1 кг суміші з потрібною для горіння кількістю кисню. У цьому разі теплота згоряння 1 кг суміші вугілля з киснем становить 2 200 ккал, деревини з киснем – 1 900 ккал. Хоча різниця у величинах теплоти горіння палива й теплоти вибуху ВР стала меншою, однак і за такого порівняння кількість енергії, що виділяється, у палива більша, ніж у ВР. Отже, величезну руйнівну дію вибуху не можна віднести на рахунок виключно великої енергії. Дійсна причина полягає в тому, що енергія під час вибуху виділяється надзвичайно швидко. Якщо 1 кг бензину згоряє у двигуні машини за 5–6 хвилин, то вибух 1 кг ВР відбувається впродовж 1–2 сотисячних часток секунди. Енергія під час вибуху виділяється в десятки мільйонів разів швидше, ніж під час горіння. Крім того, у разі рідких і твердих ВР енергія сконцентрована в малому об'ємі. Так, під час горіння 1 л суміші вугілля з киснем виділяється 4,3 ккал теплоти, 1 л суміші деревини з киснем – 4,7 ккал. Теплота ж вибуху 1 л пресованого тротилу – 1 550 ккал, 1 л нітрогліцерину – 2 400 ккал. Звідси випливає, що ВР доцільно застосовувати у тих випадках, коли необхідні дуже короточасні дії надзвичайно великої потужності. Таким чином, ВР не замінюють інших джерел енергії, вони дозволяють лише концентрувати енергію такою мірою, якою це недосяжно іншими шляхами.

Зважаючи на відносно високу вартість енергії вибуху, важливо, особливо при широкому промисловому використанні ВР, щоб ця енергія була використана найбільш ефективно. Галузі застосування ВР надзвичайно різноманітні. Відповідно повинні бути різноманітні й вибухові властивості ВР. Кількість хімічних сполук, що використовуються як ВР або входять до складу різних вибухових сумішей, невелика. Тому необхідно вміти з небагатьох компонентів виготовляти ВР із дуже широким діапазоном вибухових властивостей, що відповідають різним вимогам вибухової техніки. Для цього необхідно знати, як залежить вибухова дія ВР від складу, енергетичних, фізико-

хімічних і фізико-механічних властивостей компонентів та їх сумішей, зокрема від ступеня подрібнення кожного з компонентів, характеру їх змішування, від густини порошкоподібної ВР, форми та розміру заряду ВР та інших. Велике значення має можливість керування вибухом. Це вимагає знання закономірностей проходження вибуху та його механічної дії за різних умов.

Істотну, а іноді й вирішальну роль для можливості застосування ВР відіграє її чутливість. ВР може мати найкращі показники вибухової дії, але якщо вона вибухає від легкого удару, слабкого тертя або невеликого нагрівання, то така речовина не матиме технічного застосування.

Велике практичне значення мають також питання стійкості ВР під час зберігання. Як правило, ВР застосовують через більш-менш тривалий термін після її виготовлення, в деяких випадках вимірюваний багатьма роками (особливо військові виробни). Тому ВР повинна бути здатна витримувати тривале зберігання без істотної зміни своїх властивостей.

Горіння ВР становить окремий інтерес, оскільки на його використанні базується застосування ВР як пороху для метання. Крім того, за певних умов горіння може переходити у вибух.

Особлива увага приділяється техніці безпеки під час виробництва та поводження з ВР.

# 1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

## 1.1 Режими вибухових перетворень

Для ВР режим енерговиділення визначає енергетичну поведінку системи, що супроводжується обов'язковою механічною поведінкою, насамперед зміною агрегатного стану. При вибуховому перетворенні ВР особливістю зміни агрегатного стану системи є те, що речовина з твердого, рідкого або газоподібного станів переходить обов'язково у газоподібний стан. Газоподібні речовини залежно від режиму вибухового перетворення називають продуктами горіння, продуктами детонації або продуктами вибуху (коли не визначений режим вибухового перетворення). Перехід від початкового стану до кінцевого і становить сутність режимів вибухових перетворень.

Зовнішня дія, що приводить до виділення потенціальної енергії, називається ініціюванням. Режим вибухового перетворення передбачає сукупність взаємозв'язаних природних і фізично обумовлених процесів, що цілеспрямовано реалізуються у ВР. Той чи інший режим вибухового перетворення не можна розглядати відірвано від умов ініціювання та просторових обмежень, в яких він реалізується. Спільними для всіх режимів у конденсованих системах є виділення енергії та фазовий перехід. Однак механізм переходу й фактори, що визначають цей процес, дуже відрізняються.

Виділяють чотири основних режими вибухового перетворення: нормальне пошарове горіння (НГ), конвективне горіння (КГ), низькошвидкісну детонацію (НШД) і нормальну детонацію (НД).

1 НГ – горіння, що поширюється зі сталою швидкістю. Механізм передачі енергії та поширення процесу визначаються молекулярною теплопровідністю. Під час НГ теплота, що виділилася в зоні реакції, передається шляхом теплопровідності від гарячих продуктів реакції до ближнього шару ВР, спричиняючи в ньому інтенсивну хімічну реакцію. У цьому разі

хімічне перетворення за атмосферного тиску поширюється зі швидкістю кілька міліметрів за 1 секунду. Причому швидкість поширення сильно залежить від тиску, за якого відбувається процес горіння. Зовнішні умови дозволяють надійно керувати процесом.

2 КГ – різновид горіння твердих ВР, що мають газодинамічну пористість. Процес проводиться струменями гарячих продуктів горіння із зони горіння вглиб вихідної речовини. КГ виникає за досягнення тиску зриву НГ. Роль зовнішніх умов у керуванні параметрами режиму обмежена.

3 НШД – окремий випадок переддетонаційного хвильового процесу, що збуджується й підтримується слабкими хвилями стиснення. Фізико-механічна структура заряду та наявність оболонки визначають можливість поширення процесу.

4 НД – надзвуковий стаціонарний процес (відбувається зі сталою швидкістю), що складається з ударної хвилі й хімічної реакції за нею. При НД механізм поширення хімічного перетворення у ВР полягає в передачі енергії від шару до шару ударною хвилею. НД характеризується різким стрибком тиску в місці хімічного перетворення. У цьому разі хімічне перетворення поширюється по речовині зі швидкістю близько кількох тисяч метрів за 1 секунду.

Усі режими вибухових перетворень мають фронт хімічного перетворення. Режими вибухових перетворень відрізняються передачею енергії в напрямку поширення й механізмом ініціювання хімічної реакції у фронті процесу. В порядку зростання потужності й швидкості поширення режими розміщуються в такому порядку: НГ – КГ – НШД – НД. НГ і НД – це граничні стаціонарні процеси, що становлять найбільшу практичну цінність. КГ і НШД – проміжні нестаціонарні процеси.

Особливості послідовності режимів вибухових перетворень:

1) за певних умов один режим може переходити в інший від процесу з низькошвидкісними параметрами до високошвидкісних;

2) можливе збудження будь-якого режиму, що може переходити в наступні або загасати;

3) зворотний перехід від високошвидкісного режиму до низькошвидкісного неможливий;

4) чим вищі параметри режиму вибухового перетворення, тим вищий тиск та швидкість і тим коротший час його перебігу.

На практиці реалізуються переважно стаціонарні форми режимів (НГ і НД), що відповідають певному механізму підведення енергії під час ініціювання. Якщо не ставляться спеціальні цілі, то у ВР потрібно ініціювати безпосередньо необхідний режим вибухового перетворення, а не розраховувати на його розвиток із низькошвидкісного.

Кожному режиму відповідає певний тиск. Якщо цей тиск перевищить з яких-небудь причин критичне значення, то відбувається перехід одного режиму в інший. Тиск НГ – це тиск в оточуючому об'ємі. При КГ – це тиск у фронті займання. При НШД – це тиск у фронті хвилі стиснення. При НД – це тиск у фронті ударної хвилі.

Чим вищий порядок процесу, тим важче ним керувати. Для НГ найбільше факторів, що дозволяють керувати процесом. Це структурні характеристики заряду (густина, пористість), зовнішні умови (наявність оболонки) і геометрія (критичний діаметр). Для НД істотна лише геометрія, та й то у вузькому діапазоні розмірів.

### **1.1.1 Вплив густини заряду ВР на режими вибухових перетворень**

Лінійна швидкість горіння обернено пропорційна густині заряду  $V = \frac{m_c}{\rho}$ , де  $m_c$  – масова швидкість горіння;  $\rho$  – густина. За граничної (максимальної) густини швидкість НГ буде мінімальною, а швидкість НД досягає максимального значення. Для КГ і НСД гранична густина неприпустима, оскільки лише наявність пористості створює умови для їх здійснення. Таким

чином, для однієї й тієї самої ВР структурні характеристики заряду дозволяють реалізовувати той чи інший режим вибухового перетворення.

## 1.2 Умови перебігу реакції у формі вибуху

Можливість хімічного вибуху визначається чотирма основними умовами, які повинна задовольняти хімічна реакція для того, щоб вона могла проходити у формі вибуху:

- 1) екзотермічність реакції;
- 2) наявність газоподібних речовин у продуктах хімічного перетворення;
- 3) велика швидкість хімічної реакції;
- 4) здатність до самопоширення.

Усі ці умови не є абсолютними та незалежними одна від одної. Чотири умови у своєму поєднанні визначають не лише можливість самопоширення хімічної реакції у формі вибуху, а й механічну дію вибуху.

Екзотермічність перетворення ВР у продукти вибуху може мати різні причини. Якщо хімічна сполука ендотермічна, тобто утворилася з елементів із поглинанням тепла, то при зворотному процесі – розпаді сполуки на елементи – відповідна кількість тепла виділяється. Атоми, що містяться в молекулі ВР, під час вибуху розпадаються, як правило, не на елементи, а на більш прості сполуки, основними з яких під час вибуху органічних ВР є  $H_2O$  та  $CO_2$ . Ці сполуки є екзотермічними, тобто утворюються з виділенням тепла. Таким чином, тепловий ефект вибуху визначається одночасно ендотермічністю ВР та екзотермічністю продуктів вибуху. Однак ВР може бути екзотермічною, головне, щоб сумарна теплота, що виділяється під час утворення продуктів вибуху, була більшою, ніж теплота, яка поглинається під час розпаду ВР. Таким чином, здатність до екзотермічної реакції залежить від хімічної природи ВР.

Ендотермічні сполуки можуть бути одержані за різних поєднань атомів елементів у молекулі. Такими є сполуки, що



містять функціональні групи: перокси  $-O-O-$ , азо  $-N=N-$ , ацетиленову  $-C\equiv C-$ . Із поглинанням енергії утворюються також деякі сполуки, що містять групи  $N-O$  і  $Cl-O$ .

Основне практичне значення мають ВР, що містять групу  $NO_2$ , пов'язану безпосередньо із карбоном  $C-NO_2$  (нітросполуки), із азотом  $N-NO_2$  (нітраміни), із киснем  $O-NO_2$  (нітроетери). Основна частина теплового ефекту під час вибуху таких сполук виходить за рахунок окиснення вуглецю й водню, що містяться в їх молекулах, киснем нітрогрупи.

Таким чином, екзотермічність є необхідною умовою вибуху. Однак цей чинник ще не визначає однозначно вибуховості речовини.

Характерною особливістю ВР є здатність спричиненої в них хімічної реакції, за певних умов, до необмеженого самопоширення. За умов застосування ВР хімічну реакцію збуджують у якій-небудь невеликій частині заряду. Викликана в цій частині речовини хімічна реакція повинна бути здатна самостійно й швидко поширитися по всьому заряду. За відсутності здатності хімічного перетворення до такого самопоширення або при втраті її ВР може бути застосована на практиці. Наприклад, якщо значно зменшити діаметр циліндричного заряду ВР або густину, ввести в речовину дуже багато інертних домішок, то здатність вибухової реакції до самопоширення зменшиться. Таким чином, здатність до самопоширення хімічної реакції не є суто хімічною властивістю ВР, тут велику роль відіграють фізичні фактори. Це самопоширення відбувається внаслідок поширення по ВР теплової хвилі, що передається або теплопровідністю або ударною хвилею, і викликає під час свого проходження хімічну реакцію. Істотним чинником, що визначає можливість виникнення і розповсюдження самопоширюваної теплової хвилі, є її інтенсивність, тобто температура, яка в ній утворюється. Ця температура визначається тепловим ефектом реакції. Важливим фактором є швидкість хімічної реакції перетворення ВР за даної температури. Чим більша константа

швидкості реакції, тим менша температура, достатня для одержання певної швидкості перетворення в тому шарі ВР, через який проходить у даний момент теплова хвиля. За великої швидкості реакції менша її тривалість, відповідно менші тепловтрати й вища температура, що фактично досягається під час проходження реакції. Таким чином, під час самопоширення реакції поряд з екзотермічністю певну роль відіграє її реакційна здатність, що характеризується енергією активації. При цьому справа не в абсолютній величині енергії активації, а у співвідношенні між теплотою реакції та енергією активації. За малої енергії активації достатньо невеликої теплоти реакції, щоб речовина була здатна до вибуху. Однак і за великої енергії активації речовина може бути здатною до вибуху – головне, щоб тепловий ефект реакції був більшим.

Таким чином, вибуховість може бути досягнута як за рахунок великої екзотермічності реакції, так і за рахунок малої стійкості молекули. Зазвичай на практиці прагнуть використовувати перший чинник тому, що величина теплового ефекту реакції визначає й дію вибуху, а також тому, що мала стійкість молекули зазвичай призводить до низької хімічної стійкості й високої чутливості ВР, що збільшує небезпеку їх виробництва та застосування. Сучасні ВР, за своєї більшості, є порівняно стійкими сполуками, вони відносно важко запалюються й вибухають.

Швидкість самопоширення реакції залежить також від умов передачі енергії. Якщо вся енергія виділяється у вигляді тепла, то передача її відбувається лише шляхом відносно повільного процесу теплопередачі. Відповідно швидкість поширення реакції мала. Цей випадок спостерігається під час горіння ВР. Підвищення тиску за відсутності оболонки буде дуже малим, і механічна дія продуктів реакції незначна. Якщо ж під час перебігу хімічної реакції з тим самим тепловим ефектом виникає великий тиск, то передаватися енергія може шляхом поширення стрибка тиску – ударної хвилі. Швидкість передачі енергії таким чином набагато більша за швидкість теплопередачі, відповідно

швидше поширюється й хімічна реакція. Підвищення тиску буде дуже великим. Це детонація ВР. У цьому й полягає значення утворення газів як умови можливості детонаційного самопоширення хімічної реакції.

Утворені під час вибуху дуже стиснені гази високого тиску здійснюють роботу за рахунок енергії, що виділяється під час реакції. Тому перетворення, які проходять хоча б і з виділенням газів, але з витратою тепла, не можуть мати характеру вибуху. Коли речовина залежно від умов здатна розкладатися за різними напрямками, то лише ті з них можуть супроводжуватися вибухом, які відбуваються із виділенням значної кількості тепла.

Утворення газів робить можливим вибух, тобто різке підвищення тиску. Це визначається тим, що гази мають значно меншу густину, ніж тверді й рідкі речовини, так що перехід твердої або рідкої речовини в гази за сталого об'єму значно підвищує тиск. Крім того, гази мають значно більший коефіцієнт об'ємного розширення, ніж тверді й рідкі речовини.

Велика швидкість реакції забезпечує величезну потужність, що є характерною ознакою вибуху. Тому навіть якщо реакція екзотермічна і проходить з утворенням газів, але швидкість її мала, то вибух не відбувається. Наприклад, вугілля горить на повітрі без вибуху. При цьому виділяється багато тепла й газів, але швидкість реакції мала, оскільки вона відбувається лише на поверхні контакту повітря з вугіллям, а ця поверхня невелика. Якщо її збільшити, подрібнити вугілля і перевести вугільний пил у зважений у повітрі стан, то ця завись вибухає, але сила вибуху такої суміші невелика через малу густину й відповідно малий тиск, що досягається під час вибуху. Якщо підвищити густину цієї суміші, спресувавши вугільний пил і просочивши її рідким повітрям або киснем, то одержимо оксиліквіт – одну з найсильніших ВР.

### 1.3 Вимоги, що ставляться до ВР і складів на їх основі

Останніми роками істотно розширилися, а в ряді випадків посилилися вимоги до ВР і складів на їх основі. Основні з них такі:

- 1 Максимальна ефективність дії.
- 2 Надійна детонація від відповідних засобів ініціювання.
- 3 ВР або склад на її основі повинен бути нечутливий (у розумінні безпеки) або флегматизований до необхідного рівня впродовж усього циклу експлуатації.
- 4 Стабільність, знижена токсичність ВР і продуктів детонації, сумісність із різними конструкційними матеріалами та компонентами складу.
- 5 Безпека в обігу, зберіганні, транспортуванні, під час виготовлення, зокрема в різних станах (пил, порошок, рідина).
- 6 Можливість керування структурними характеристиками заряду (густина, пористість, сипкість, розподіл фракцій компонентів за розмірами).
- 7 Низька гіроскопічність, електростатичність, низька в'язкість у рідкому стані, помірна швидкість кристалізації, хороша змішувальність компонентів, мала усадка під час кристалізації.
- 8 ВР повинна дозволяти виготовляти заряди необхідних мас і геометрій.
- 9 Заряд ВР повинен зберігати свої геометричні розміри незалежно від методу виготовлення впродовж усього життєвого циклу.
- 10 Допустима вартість вихідних компонентів.

Найбільш важливою властивістю ВР є їх реально допустима чутливість, що дозволяє реалізувати умови безпечного поводження та надійного санкціонованого ініціювання.

## 1.4 Класифікація ВР і складів на їх основі

За хімічним складом ВР поділяють на індивідуальні та сумішеві. До індивідуальних ВР належать хімічні сполуки, у яких за зовнішніх впливів відбувається розрив хімічних зв'язків у молекулах із подальшою рекомбінацією атомів у кінцеві продукти вибуху, внаслідок чого горючі елементи з'єднуються з окиснювальними. Утворення продуктів вибуху в цьому разі можна розглядати як внутрішньомолекулярне окиснення. Індивідуальні ВР переважно є органічними сполуками, що містять одну або кілька груп  $\text{NO}_2$ . До індивідуальних ВР належать також солі азотної, хлорної, гримучої кислот ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ ). Існують також індивідуальні ВР, що розпадаються під час вибуху на елементи без реакції окиснення (азид свинцю  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ , купрум ацетиленід  $\text{Cu}_2\text{C}_2$ ).

Сумішеві ВР поділяють на вибухові суміші, що містять і не містять індивідуальних ВР. Нерідко до індивідуальних ВР додають компоненти як для зміни їх дії, так і для додання спеціальних якостей, наприклад високої міцності або пластичності.

До складу сумішей, що складаються з невибухових компонентів, входять горючі речовини та сполуки, які містять значну кількість кисню. Реакція вибуху в цьому разі полягає в окисненні елементів, що входять до горючої речовини, киснем окиснювача.

За агрегатним станом ВР можуть бути газоподібні, рідкі та тверді.

Із точки зору використання ВР їх класифікацію проводять за галузями застосування. В основу такої класифікації покладені три ознаки:

- 1) чутливість до зовнішніх впливів, що призводить до появи певної форми вибухового перетворення;
- 2) характерний, тобто відносно легко збуджуваний і стійкий режим вибухового перетворення;
- 3) значно виражений вид дії вибуху.

Відповідно до цих ознак ВР поділяють на чотири групи:  
1-ша група – ініціювальні, або первинні, ВР;  
2-га група – бризантні, або вторинні, ВР;  
3-тя група – металеві ВР (порохи і тверді ракетні палива);  
4-та група – піротехнічні склади.

Фізичною основою для поділу ВР на чотири групи є характеристика стійкості горіння та здатності переходу горіння в детонацію.

### 1.4.1 Ініціювальні ВР

Відмітною особливістю ініціювальних ВР (ІВР) є їх висока чутливість до простих зовнішніх впливів – полум'я, удару, наколювання, тертя. Характерним видом вибухового перетворення для індивідуальних ІВР є детонація. Їх горіння є нестійким навіть за атмосферного тиску і дуже легко й швидко переходить у детонацію. ІВР часто називають первинними, тому що вони служать для збудження детонації бризантних ВР.

ІВР застосовують для виготовлення двох типів засобів ініціювання: засобів збудження детонації та засобів збудження горіння. У засобах детонування використовують індивідуальні ІВР, а в засобах займання ІВР входять як компонент запалювальних складів, швидкість горіння яких уповільнюють і регулюють спеціальними добавками. Призначення запалювальних складів – одержання під час їх горіння променя полум'я, що служить для займання порохових зарядів, сповільнювачів у підричниках та інших.

Найважливішими представниками ІВР є гримуча ртуть  $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ , азид свинцю  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ , тринітрорезорцинат свинцю (ТНРС)  $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{O}_2\text{Pb}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , тетразен  $\text{C}_2\text{H}_8\text{ON}_{10}$ .

До сумішей із вибухових компонентів належать суміш азиду свинцю і ТНРС. Ударний склад, що застосовують у капсулах-запальниках: ТНРС – тетразен –  $\text{KClO}_3$  –  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

## 1.4.2 Бризантні ВР

Відмітною особливістю типових бризантних ВР (БВР) є їх порівняно низька чутливість до збудження детонації за таких зовнішніх впливів, як слабкий удар, наколювання, тертя, іскра та промінь полум'я, але в той самий час висока здатність детонувати під дією вибуху детонатора, що містить невелику масу ІВР.

Характерним видом вибухового перетворення бризантних ВР (БВР) є детонація. Вони здатні також і горіти, але за деяких умов горіння може стати нестійким і перейти в детонацію. Для збудження детонації БВР застосовують ІВР, тому БВР ще називають вторинними ВР. БВР застосовують головним чином для спорядження боєприпасів і для промислових вибухових робіт.

За хімічною природою та складом БВР поділяють на індивідуальні ВР та вибухові суміші.

Індивідуальні БВР становлять переважно органічні речовини, що містять кілька груп  $\text{NO}_2$ , пов'язаних безпосередньо із карбоном  $\text{C} - \text{NO}_2$  (нітросполуки), із азотом  $\text{N} - \text{NO}_2$  (нітраміни), із киснем  $\text{O} - \text{NO}_2$  (нітроетери).

Серед нітросполук найбільше практичне значення мають ароматичні полінітросполуки. До них належать тротил  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$ , ксиліл  $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{CH}_3)_2$ , пікринова кислота  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ . Серед аліфатичних нітросполук – динітронaftалін  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$  і тринітронaftалін  $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$ .

Серед ароматичних нітрамінів практичне значення має тетрил  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$ , а серед гетероциклічних – гексоген  $(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_3$  та октоген  $(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_4$ .

Основними представниками нітроетерів є нітрати целюлози  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-m}(\text{ONO}_2)_m]_n$ , які залежно від вмісту азоту поділяють на піроксилін і колоксилін. Серед нітратів спиртів потрібно виділити нітрогліцерин  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$  і ТЕН  $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$ .

Другу групу БВР становлять вибухові суміші, що містять і не містять індивідуальних ВР.

До найважливіших класів вибухових сумішей, що містять вибухові компоненти, належать такі:

1 Аміачно-селітряні ВР, що містять як окиснювач аміачну селітру. Наприклад, амотоли 80/20, 50/50 та інші, де чисельник дробу показує вміст аміачної селітри, а знаменник – вміст тротилу.

2 Сплави й суміші на основі тротилу.

Заряди з них готують заливанням безпосередньо у боеприпас. Речовина, що використовується як литтєва основа, повинна відповідати таким вимогам: мала чутливість до механічних впливів, висока механічна міцність готових виливків і якомога менша їх усадка під час затвердіння. Тротил плавиться за температури 80–81 °С, що дозволяє зручно, технологічно й безпечно готувати суміші на його основі заливанням. При цьому речовини, що використовуються разом із тротилом, можуть бути як взаємно розчинними в тротилі, так і практично нерозчинними й утворювати суспензію в розплаві тротилу, що твердне під час охолодження. До сплавів і сумішей тротилу належать:

- 1) алюмотол (з алюмінієвою пудрою);
- 2) ТГ, гексатол (з гексогеном);
- 3) ТГА, морська суміш МС (з гексогеном і алюмінієвою пудрою);
- 4) октол (з октогеном);
- 5) ТОКАФ (з октогеном і алюмінієвою пудрою);
- 6) пентоліт (з ТЕН-ом).

3 Суміші потужних бризантних ВР із флегматизаторами.

Потужні бризантні ВР типу гексогену, ТЕНу, октогену мають високу чутливість до механічних впливів, що робить їх не придатними до спорядження боеприпасів у чистому вигляді. З іншого боку, використання литтєвих сумішей цих ВР із тротилом не завжди одночасно відповідають вимогам безпеки та високої ефективності ВР. Тому досить великого практичного застосування набули суміші потужних бризантних ВР із



домішками-флегматизаторами. Флегматизатори – це домішки, що забезпечують зменшення чутливості заряду до зовнішніх впливів, поліпшення механічних і технологічних властивостей заряду. Прикладами таких сумішей є флегматизовані гексоген та октоген:

1) А-ІХ-1: гексоген – 93,5–95 %, флегматизатор – 5-6,5 %.

Флегматизатор складається із церезину синтетичного – 45 %, церезину природного – 15 %, стеарину – 38,8 %, барвника жиророзчинного оранжевого – 1,2 %. Використовується в кумулятивних зарядах, детонаторах і боєприпасах малого та середнього калібрів;

2) А-ІХ-3: гексоген – 90 %, церезин – 6 %, стеарин – 4 %.

Використовується в морських мінах;

3) А-ІХ-2: гексоген – 73 %, алюміній – 23 %, церезин – 2,4 %, стеарин – 1,6 %. Використовується у фугасних снарядах;

4) окфол 3,5: октоген – 96,5 %, оксизин (окиснений церезин) + + рожевий барвник – 3,5 %. Широко використовується у кумулятивних боєприпасах.

#### 4 Нітрогліцеринові ВР.

Нітрогліцеринові ВР – це суміші, що містять нітрогліцерин незалежно від наявності інших компонентів. Сумішеві бризантні ВР, що містять нітрогліцерин кількістю більше 15 %, солі-поглиначі (нітрати натрію, кальцію, амонію), пальне – динітротолуол, деревне борошно та стабілізатори – речовини, що збільшують термін зберігання (карбонати та оксалати), називаються динамітами. Склад стандартного динаміту: нітрогліцерин – 62 %, нітроцелюлоза – 3 %, нітрат калію або натрію – 27 %, деревне борошно – 8 %.

До складу сумішей, що складаються з невибухових компонентів, входять горючі речовини та сполуки, що містять значну кількість кисню або іншого окиснювача. Реакція вибуху в цьому разі полягає в окисненні елементів, що входять до горючих речовин, окиснювачем. До вибухових сумішей із невибухових компонентів належать:

- 1) димні порохи: суміш 75 % калієвої селітри, 10 % сірки, 15 % деревного вугілля;
- 2) оксиліквіти – патрони з горючого компонента-поглинача (активоване вугілля), просоченого рідким киснем або повітрям;
- 3) суміші твердого окиснювача з рідкою пальною речовиною, наприклад аміачна селітра з дизельним паливом.

### 1.4.3 Метальні ВР

Для металевих ВР характерним видом вибухового перетворення є горіння, що не переходить у детонацію навіть за високого тиску, що розвивається в умовах пострілу. Ці речовини придатні для надання кулі або снаряду руху в каналі ствола зброї, а також руху ракетним снарядам. Для збудження горіння металевих ВР необхідна дія полум'я.

За фізико-хімічною структурою металеві ВР можна поділити на два класи: нітроцелюлозні порохи та тверді ракетні палива.

Основою нітроцелюлозних порохів є нітрати целюлози, пластифіковані яким-небудь розчинником. Залежно від легкості пластифікатора нітроцелюлозні порохи поділяють на такі категорії:

1) нітроцелюлозні порохи, виготовлені із застосуванням легкого розчинника (пластифікатора), що видаляється значною мірою з порохової маси в подальших фазах виробництва. Ці порохи називають піроксиліновими;

2) нітроцелюлозні порохи, виготовлені із застосуванням важколеткого або нелеткого розчинника (пластифікатора), що повністю залишається в пороху. Як важколеткі розчинники переважно застосовують нітрогліцерин і нітродигліколь. Ці порохи називаються баліститами;

3) нітроцелюлозні порохи, виготовлені із застосуванням змішаного розчинника, легкого й нелеткого, наприклад нітрогліцерин з ацетоном. Такі порохи називають кордитами.

Тверді ракетні палива роблять або на основі баліститних порохів, або у вигляді сумішевих твердих палив, що

складаються з окиснювача, потужної бризантної ВР (октоген), пального і зв'язувального. Окиснювачами зазвичай є перхлорати або нітрати амонію, а палимим – алюмінієва пудра. Як зв'язувальне частіше використовують каучукоподібні полімери. Також до основних компонентів додають речовини, що прискорюють або сповільнюють горіння.

#### **1.4.4 Піротехнічні склади**

До піротехнічних складів належать суміші, які під час горіння дають світлові, теплові, димові, реактивні й звукові ефекти. Ці речовини, по суті, не є вибуховими. Однак більшість піротехнічних складів можуть зазнавати вибухових перетворень, а деякі навіть детонувати із сильним бризантним ефектом, тому їх і відносять до ВР. Найбільш поширеним видом вибухового перетворення для піротехнічних складів є пошарове горіння.

Піротехнічні склади досить чутливі до удару, тертя, наколювання, але менш чутливі, ніж вторинні ВР і порох, до променя вогню. Можливість здійснення необхідного ефекту під час повільного горіння або заданої бризантної дії при вибуховому перетворенні забезпечується складом суміші. Піротехнічні склади містять, крім пального й окиснювача, інші спеціальні компоненти для досягнення заданого ефекту дії.

## **2 ЗМІНИ У ВИБУХОВИХ РЕЧОВИНАХ ПІД ЧАС ЗБЕРІГАННЯ**

### **2.1 Основні форми хімічного перетворення ВР**

Хімічне перетворення ВР може проходити в різних формах, основними з яких є повільне хімічне перетворення, горіння і детонація.

Повільне хімічне перетворення характеризується тим, що вся речовина, яка розкладається, знаходиться за однакової температури, що практично дорівнює температурі довкілля.

Швидкість реакції за цієї температури однакова у всіх точках ВР. Таким чином, у цьому разі відсутній фронт хімічного перетворення. Закономірності повільного хімічного перетворення ВР принципово не відрізняються від закономірностей перетворення невибухових речовин.

Під час горіння та детонації є фронт хімічного перетворення. Це відносно вузька зона, в якій відбувається інтенсивна хімічна реакція. Фронт хімічного перетворення поширюється по речовині з деякою швидкістю. Попереду фронту перебуває вихідне ВР, позаду – продукти перетворення. Температура, густина і тиск попереду фронту, позаду нього і в самій зоні реакції істотно відрізняються. Лінійна швидкість переміщення фронту процесу залежить здебільшого не від початкової температури речовини або довкілля, а від кількості енергії, що виділяється під час реакції, умов її передачі речовині, яка ще не прореагувала. Оскільки механізм передачі енергії під час горіння і детонації різний, то й швидкість їх поширення сильно різняться.

Можливі переходи від однієї форми хімічного перетворення до іншої. Повільне хімічне перетворення може призводити до виникнення горіння, горіння може переходити в детонацію. Зворотні процеси, як і у випадку режимів вибухових перетворень, неможливі.

Відповідно до відмінності щодо швидкості поширення руйнівна дія різних форм хімічного перетворення ВР істотно відрізняється. Повільне хімічне перетворення може лише в замкненому об'ємі призвести до підвищення тиску аж до розриву оболонки. Горіння може спричинити значне підвищення тиску лише в замкненому або напівзамкненому об'ємі. Детонація внаслідок великої швидкості її поширення створює максимальний тиск, що практично не залежить від наявності або відсутності оболонки.

## 2.2 Механізми самоприскорення реакцій

Вираз для швидкості мономолекулярної реакції, за якою зазнає повільного розпаду більшість ВР, має вигляд  $w = k (C_0 - x)$ , де  $k$  – константа швидкості реакції;  $C_0$  – початкова концентрація речовини;  $x$  – кількість розкладеної до даного моменту часу речовини. Концентрація речовини, що реагує, з часом зменшується, і швидкість реакції знижується. Однак відомі такі реакції, швидкість яких із часом зростає, незважаючи на зниження концентрацій вихідних речовин. Якщо реакція екзотермічна, то за великої її швидкості за одиницю часу виділяється багато енергії. Втрати енергії за малий час реакції виявляються відносно незначні, і практично вся енергія, безпосередньо після проходження реакції, виявляється зосередженою в її продуктах. Якщо реакція проходить у якій-небудь частині об'єму, зайнятого ВР, то за рахунок передачі енергії, що виділилася сусіднім шарам речовини, в них також може бути збуджена швидка реакція. Така самоприскорювальна реакція може відбуватися у формі горіння й детонації.

Існують три механізми самоприскорення реакції: тепловий, автокаталітичний і ланцюговий. Для конденсованих ВР найбільше практичне значення мають тепловий та автокаталітичний механізми самоприскорення. Ланцюговий механізм самоприскорення спостерігається переважно для газоподібних ВР.

### 2.2.1 Тепловий механізм самоприскорення реакції

Теплове самоприскорення реакції та виникнення вибуху відбуваються внаслідок підвищення температури реагуючої речовини за рахунок теплоти самої реакції. Якщо реакція екзотермічна, то тепло, що виділяється при хімічному реагуванні, витрачається на нагрівання ВР і на теплові втрати. Подальший перебіг процесу залежить від того, чи все тепло, що виділилося в навколишнє середовище у вигляді теплових втрат

або тепловиділення, перевищує теплові втрати. У першому випадку настає тепла рівновага, і встановлюється стаціонарна температура, що дещо перевищує температуру навколишнього середовища. У другому випадку підвищення температури призводить до мимовільного прогресивного зростання швидкості реакції, бурхливого виділення тепла, що може закінчитися samozапалюванням.

## 2.2.2 Автокаталітичний механізм самоприскорення реакції

Як відомо, каталізатором називається речовина, що змінює швидкість реакції, але залишається після неї в тій самій кількості, що й до неї. Якщо каталізатор є продуктом реакції, кінцевим або проміжним, то таку реакцію називають автокаталітичною.

У багатьох випадках термічного розкладання ВР продукти реакції (азотна кислота, оксиди азоту) діють як каталізatori й різко прискорюють розкладання. У рівнянні, що визначає швидкість реакції, в цьому разі, потрібно ввести ще один член, що характеризує вплив каталізатора  $w = k(C_0 - x) + k_1 x(C_0 - x)$ , де член  $k(C_0 - x)$  – швидкість мономолекулярної реакції, другий член  $k_1 x(C_0 - x)$  – швидкість автокаталітичної реакції, а  $k_1$  – константа швидкості автокаталітичної реакції. Швидкість реакції у разі автокаталітичної реакції збільшується в часі внаслідок накопичення каталізатора, проходить через максимум і починає знижуватися внаслідок зменшення кількості вихідної речовини, коли вона вже не компенсується зростанням концентрації каталізатора. Величина швидкості на максимумі залежить від співвідношення констант швидкостей мономолекулярної та автокаталітичної реакцій. Чим більше співвідношення  $k_1/k$ , тим більша швидкість на максимумі.

## 2.3 Загальна характеристика повільного хімічного перетворення

Повільне хімічне перетворення є однією зі стадій процесу горіння. Ця форма перетворення становить значний інтерес для вирішення проблеми хімічної стійкості ВР.

Як правило, хімічне перетворення ВР передбачає не одну, а кілька реакцій, що відбуваються послідовно або паралельно. Причому залежно від умов роль кожної з них може бути різною. Незважаючи на це, для повільного хімічного перетворення ВР можна виділити два типи процесів. Як показує досвід, термічний розпад ВР починається первинною реакцією, що відбувається за законом реакції першого порядку. Первинна реакція є найповільнішою з можливих реакцій розпаду ВР. Швидкість первинної реакції залежить лише від природи речовини, її агрегатного стану і температури. У міру накопичення продуктів первинної реакції, як правило, розвиваються вторинні реакції, що самоприскорюються. Природа та величина прискорення можуть бути різними й залежать від умов перебігу перетворення. Прискорення може бути викликане продуктами розпаду, проміжними або кінцевими, внаслідок їх каталітичної дії, а також взаємодії цих продуктів один з одним або з речовиною, що розпалася.

Швидкість первинної реакції зазвичай відносно мала і зменшується в часі відповідно до зменшення речовини, що не прореагувала. Ця швидкість може зростати в часі лише в тому разі, якщо первинна реакція відбувається з виділенням тепла, а тепловідведення утруднене і температура ВР не залишається сталою.

Навпаки, розвиток самоприскорення вторинних реакцій не обумовлений необхідністю само розігрівання, і швидкість їх зростає навіть у тому разі, якщо температура залишається сталою. Якщо прискорення вторинних реакцій відбувається швидше, ніж зменшення швидкості первинної реакції, то сумарна швидкість перетворення ВР збільшується. Саме тому в

багатьох випадках термічний розпад ВР є процесом, що самоприскорюється. Сумарна швидкість може досягти критичного значення, за якого теплонадходження стане більшим за тепловідведення. Якщо до цього моменту залишилася достатня кількість речовини, то температура її почне підвищуватися, що призведе до подальшого прискорення реакції, й відбудеться теплове самозаймання. Таким є звичайний механізм самозаймання ВР, що виникає під час нагрівання після деякого, іноді тривалого часу. За більш високих температур швидкість процесу досягає критичного значення за більш короткі проміжки часу, що називаються часом затримки самозаймання. Період затримки необхідний не лише для прискорення реакції шляхом самоприскорення, а й для накопичення продуктів реакції, що прискорюють її перебіг.

## 2.4 Стійкість ВР

Стійкість ВР визначається швидкістю зміни його фізичних та хімічних, а отже, й вибухових властивостей із часом. Чим менша ця швидкість, тим більша стійкість ВР. Розрізняють два види стійкості: фізичну й хімічну.

Фізичною стійкістю називають здатність ВР зберігати свої фізичні властивості у практичних умовах їх зберігання. Зміна цих властивостей може спостерігатись або внаслідок фізичних процесів (випаровування або поглинання вологи), або фізико-хімічних процесів (рекристалізація, ексудація).

Хімічною стійкістю називають здатність ВР не зазнавати за нормальних умов зберігання хімічних перетворень, здатних призвести до самозаймання.

Розглянемо на кількох прикладах явища, що відбуваються у ВР під час їх зберігання.

При багаторічному зберіганні за нормальних умов очищеного тротилу ні фізичні, ні хімічні його властивості не змінюються. Таким чином, очищений тротил фізично й хімічно стійкий.



Неочищений тротил, або тротил-сирець, під час зберігання за температури 35 °С і вище виділяє рідину, так зване тротилове масло. При цьому відбувається деяке розпушення заряду, але ніяких хімічних перетворень у тротилі не спостерігається. Таким чином, неочищений тротил – речовина фізично нестійка, але стійка хімічно.

Амотол під час зберігання зволожується внаслідок гігроскопічності аміачної селітри. В результаті повторних процесів зволоження і висушування, що відбуваються під час зберігання, амотол твердне (злежується). За відповідних умов можуть змінюватись об'єм і форма заряду, але не відбуваються хімічні перетворення, які б могли призвести до самозаймання. Отже, амотол фізично нестійкий, але стійкий хімічно.

Піроксилінові порохи під час зберігання втрачають леткий розчинник, що міститься в них. При цьому змінюється структура пороху. Крім того, в поросі відбуваються хімічні перетворення. Розпад, що почався, може призвести до самозаймання пороху. Отже, піроксиліновий порох фізично й хімічно нестійкий.

### **2.4.1 Хімічна стійкість ВР**

Під час зберігання ВР, яке може бути досить тривалим, або під час технологічних процесів її обробки, якщо вони проводилися за підвищених температур (сушіння, вальцювання порохів, формування зарядів), деякою мірою може відбуватися розкладання ВР. Якщо процес розкладання обмежується при цьому стадією первинної реакції, то ступінь розкладання зазвичай буває невеликим. Якщо встигає розвинути процес, що самоприскорюється, коли швидкість реакції велика і досягається швидко, то розкладання ВР може відбутися значною мірою. За умов ускладненого тепловідведення при сильному самоприскоренні розкладання може закінчитися самозайманням.

Практичне значення повільного хімічного перетворення полягає в тому, що воно визначає хімічну стійкість ВР. Різні

процеси, що відбуваються під час повільного хімічного перетворення ВР, можна звести до двох основних:

- 1) первинного розкладання, швидкість якого однозначно визначається хімічною природою ВР і температурою та не залежить від домішок і зовнішніх умов;
- 2) перетворення, що самоприскорюється.

Швидкість первинного процесу за даної температури зменшено бути не може, на неї не можна вплинути. Вона визначає максимально можливу стійкість ВР. Однак первинний процес може відігравати непряму роль, якщо його продукти викликають реакцію, що самоприскорюється. Основним чинником, що визначає хімічну стійкість, є можливість перебігу та характеристики реакцій, що самоприскорюються. Швидкість цих реакцій залежить від температури в меншому ступені, ніж швидкість первинної реакції.

Щодо характеристик самоприскорення розпаду, то ВР різної будови сильно відрізняються одна від одної. Нітросполуки та нітраміни розкладаються з відносно малим прискоренням. Оскільки одночасно з цим константи швидкостей первинної реакції розкладання цих ВР також невеликі, то стійкість їх досить велика. Тому технічними умовами не передбачена перевірка їх хімічної стійкості ні під час виготовлення, ні під час зберігання.

Для нітроетерів, коли газоподібні продукти перетворення накопичуються у ВР, прискорення розкладання може стати дуже великим, і максимальна швидкість може у багато разів перевищувати початкову швидкість розкладання. Оскільки поряд з цим і первинна реакція розкладання нітроетерів відбувається з більшою швидкістю, ніж нітросполук, то максимальна швидкість стає дуже великою навіть за низьких температур. Це може призводити до глибокого розкладання речовини, а при великих кількостях – і до теплового займання. Тому встановлено суворий періодичний контроль хімічної стійкості нітроетерів та продуктів, виготовлених із них.

Таким чином, за хімічною будовою найбільш хімічно стійкими є нітросполуки, далі йдуть нітраміни і найменш стійкими є нітроетери.

Спостерігаються такі закономірності у зміні хімічної стійкості нітроетерів:

- 1) стійкість повних нітроетерів багатоатомних спиртів у міру збільшення атомності спиртів знижується (нітрогліколь більш стійкий, ніж нітрогліцерин);
- 2) низькоазотні етери целюлози більш хімічно стійкі, ніж високоазотні.

На відміну від швидкості первинної реакції на швидкість вторинних реакцій, що самоприскорюються, можна впливати. Це досягається очищенням ВР від домішок, що сприяють розвитку вторинних реакцій, і введенням у ВР речовин, які зв'язують продукти, що прискорюють розпад. Сполуки, що збільшують хімічну стійкість ВР, називають стабілізаторами. Процес введення у ВР стабілізатора або видалення домішок, що каталізують хімічне розкладання, називають стабілізацією.

Відомі й широко застосовуються на практиці два способи забезпечення максимальної стійкості нітроетерів. Один полягає у ретельному очищенні нітроетерів від залишків кислотної суміші, що застосовувалася при нітрації, а також від нестійких домішок, що можуть утворитися при нітрації внаслідок побічних реакцій. Нестійкі домішки, розкладаючись швидше, ніж нітроетери, утворюють оксиди азоту  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , які з вологою, що міститься у ВР, утворюють азотну та азотисту кислоти. Ці кислоти так само, як залишки нітрувальної суміші, що не відмиті від нітроетеру, прискорюють його розкладання.

Другий спосіб забезпечення стійкості, що доповнює перший, полягає у додаванні до ВР невеликих кількостей стабілізаторів (дифеніламін, анілін), які можуть швидко реагувати з оксидами азоту з утворенням хімічно стійких сполук, які не є каталізаторами. У цьому разі розкладання, що прискорюється, не настає доти, поки не витратиться стабілізатор.

Унаслідок звільнення ВР від домішок, що сприяють самоприскоренню розкладання, й усунення за допомогою стабілізаторів тих продуктів розпаду, які це прискорення викликають, загальна швидкість розкладання може бути зменшена до мінімуму. Цей мінімум відповідає швидкості первинної реакції за даної температури.

Питання хімічної стійкості особливо актуальне у випадку бездимних порохів. Це обумовлено рядом причин. По-перше, основні складові частини цих порохів – нітроцелюлоза і нітрогліцерин – за своєю хімічною природою мають обмежену стійкість. Причому нітроцелюлоза як високомолекулярна тверда неплавка речовина природного походження важко піддається очищенню від домішок, що знижують її стійкість. По-друге, характер розкладання нітроетерів такий, що різко самоприскорюється. Тож розкладання великих мас порохів може розвинути до самозаймання. По-третє, бездимні пороху мають військове призначення, тому вони підлягають тривалому зберіганню у вигляді мобілізаційного запасу. Нарешті, від порохів потрібна строга балістична сталість дії, а розкладання може вплинути на швидкість горіння.

#### **2.4.2 Основні методи визначення хімічної стійкості**

За звичайних температур процес розкладання ВР відбувається надзвичайно повільно і дуже важко оцінити його швидкість. Тому для встановлення стійкості зазвичай визначають швидкість розкладання за підвищених температур, при яких розкладання відбувається швидше. Крім того, для скорочення часу випробування обмежуються визначенням швидкості лише початкової стадії перетворення. За температурної залежності шляхом екстраполяції можна розрахувати її значення за будь-якої температури, що цікавить. Однак достовірність такого методу оцінювання стійкості істотно знижується з двох причин. Перша – зміна температури перетворення може супроводжуватися зміною не лише

швидкості, а й напрямку реакції. Друга – оцінювання стійкості за початковою швидкістю перетворення не враховує характеру його подальшого перебігу. Для різних ВР характер перетворення може сильно відрізнятись за величиною самоприскорення і за впливом на це прискорення умов розпаду й домішок.

Із цих причин для надійного визначення стійкості ВР необхідно знати кінетику їх перетворення при температурах і умовах, близьких до температур зберігання ВР. Однак реалізувати таке визначення стійкості дуже складно, оскільки випробування за низьких температур займають дуже багато часу, тому в умовах виробництва та застосування задовольняються швидкими, але менш надійними методами.

У практиці визначення стійкості виявляються дві протилежні тенденції:

- 1) проведення випробування за високої температури, далекої від температури зберігання та застосування ВР. Це дозволяє порівняно швидко досягти значних ступенів розкладання, відповідних реально небезпечним. Наприклад, проба на спалах або на прояв бурих парів під час нагрівання нітроетерів за 132 °С;
- 2) застосування низької температури, у зв'язку з чим для забезпечення малої тривалості випробування користуються дуже чутливими методами, що дозволяють виявити малі кількості продуктів розпаду. Наприклад, випробування нітроетерів при 65–80 °С на утворення окислів азоту, які виявляються йодокрохмальним папірцем.

В обох випадках випробування є якісним, оскільки фіксується час досягнення того чи іншого ступеня розкладання, але цей ступінь визначається якісно за зміною кольору реактивного папірця чи газу над речовиною.

Існуючі методи визначення хімічної стійкості можуть бути розділені на дві групи. У методах першої групи стійкість характеризується лише однією точкою кривої рис. 1, що зображує хід реакції у часі. При цьому визначають або час  $t$ ,

необхідний для утворення певної кількості  $X$  продуктів розпаду, або кількість  $X$  продуктів розкладання, що утворюються за певний час  $t$ .

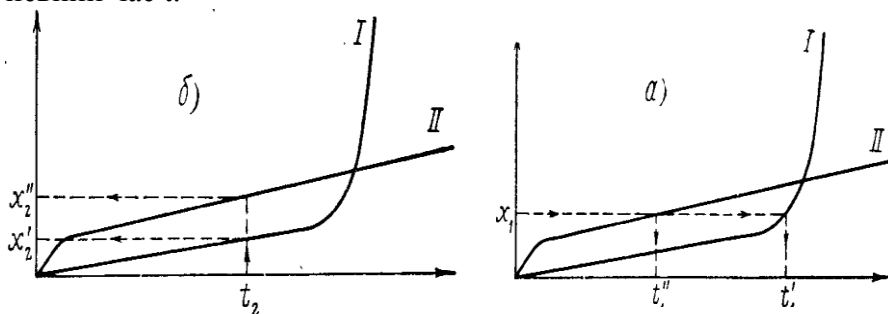


Рисунок 1 – Залежності кількості ВР, що розклалася, від часу

У методах другої групи кількісно простежують перебіг розкладання від його початку до досягнення деякого більш-менш значного ступеня розкладання й одержують частину кривої, що зображує хід реакції у часі.

Більшість застосовуваних на практиці проб належить до першої групи. Це визначається більшою простотою таких методів. Проте методи першої групи мають істотні недоліки. Наприклад, якщо як міру стійкості будемо визначати кількість речовини, що розклалася за деякий проміжок часу  $t$  (рис. 1 б), то дійдемо висновку, що більш стійкою є речовина I, у той час, як показує вигляд кривих, більш стійкою є речовина II. Тому набагато надійнішими є методи другої групи. Однак кількісне вивчення ходу розкладання пов'язане зі значними труднощами. Потрібно надійно встановлювати кількість речовини, що розклалася. Більшість ВР є складними органічними сполуками, й аналітичні методи щодо них не розроблені.

### 2.4.3 Фізична стійкість

Фізична стійкість характеризує здатність ВР до фізичних змін, самовільних або таких, що відбуваються під впливом зовнішніх причин. Так, оксиліквіти фізично нестійкі внаслідок

швидкого випаровування рідкого кисню, що міститься в них. Чорний порох, що містить водорозчинну калієву селітру, нестійкий щодо води. Нітрогліцериновий порох за дуже низьких температур набуває крихкості. Це призводить до розтріскування або дроблення порохових елементів під час пострілу, що призводить до різкого підвищення тиску, іноді викликає розрив ствола зброї. Обмежену фізичну стійкість мають шашки реактивних порохів великих розмірів. Під час тривалого зберігання вони здатні до утворення тріщин.

ВР, що містять аміачну селітру (амоніти, аматоли та інші), здатні до злежування і зволоження під час контакту з водою у вигляді пари або рідини. Злежаний амоніт часто приходиться у стан повної втрати сипкості. Основними факторами, що сприяють злежуванню, є зволоження аміачної селітри і подальше підсихання. При зберіганні порошкоподібного амоніту відбуваються мимовільні процеси укрупнення кристалів селітри, що призводить до зменшення сумарної поверхні. За наявності вологи цей процес відбувається набагато швидше.

Зменшення вологості досягається застосуванням оболонки із пластиків, що не пропускають вологи (поліетилен, полівінілхлорид), і парафінуванням зарядів. Опудрювання частинок аміачної селітри порошком стеарату ускладнює проникнення води в капіляри, утворені порами порошку. Для запобігання укрупненню кристалів аміачної селітри додають фуксин. Однак негативною властивістю всіх добавок є зниження чутливості зарядів ВР.

Під час зберігання боєприпасів, споряджених аматолами, спостерігається як усадка, так і зростання заряду. Причиною усадки є мимовільне злипання й укрупнення кристалів аміачної селітри. Цьому сприяє підвищена вологість аматолу. Якщо під час зберігання боєприпасів температура часто піднімається вище 32 °С, то спостерігається зростання зарядів, оскільки перехід через цю температуру призводить до модифікаційних перетворень аміачної селітри, пов'язаних зі збільшенням об'єму. Крім того, за взаємодії вологої аміачної селітри з металом

корпусу боєприпасу може виділятися аміак, який реагує із тротилом з утворенням тротилатів, що мають підвищену чутливість до теплових і механічних впливів.

Для підвищення фізичної стійкості набоїв, споряджених аматолами, поверх заряду розміщують пробку із негігроскопічного литого тротилу, а також лакують внутрішню поверхню металевої оболонки снаряда.

## **3 ГОРІННЯ КОНДЕНСОВАНИХ ВР**

ВР містять кисень у своєму складі й здатні горіти без кисню повітря в замкненому об'ємі. У цьому разі відбувається безполуменеве горіння. Вони здатні горіти й у відкритому об'ємі з використанням кисню повітря. У такому разі спостерігається полуменеве горіння.

### **3.1 Горіння в замкненому об'ємі без кисню повітря**

Розрізняють два механізми горіння ВР у замкненому об'ємі: горіння ВР, що мають леткість, і горіння ВР за наявності екзотермічної реакції в конденсованій фазі.

#### **3.1.1 Горіння летких ВР**

При нагріванні ВР джерелом теплоти відбуваються плавлення і випаровування тонкого шару речовини, нагрівання пари, що утворилася, до температури самозаймання з подальшою інтенсивною хімічною реакцією. Продукти горіння нагрівають наступний шар ВР і зазнають тих самих фізичних процесів та хімічних реакцій.

Основною стадією процесу є поширення екзотермічної хімічної реакції в парах. Це вузька зона, в якій відбувається безполуменеве горіння. Продукти горіння містять горючі гази, здатні догоряти за наявності кисню повітря. Тепло, передане від зони реакції до поверхні ВР, змушує його випаровуватися зі



швидкістю, що визначається швидкістю підведення тепла. У конденсованій фазі хімічні реакції не відбуваються, а спостерігається лише нагрівання речовини від її початкової температури до температури кипіння. Під час горіння ВР енергія передається конденсованій фазі шляхом теплопровідності через шар пари, що готується до реакції.

### **3.1.2 Горіння ВР за наявності екзотермічної реакції в конденсованій фазі**

Таке горіння спостерігається у випадку ВР, що не мають леткості (нітроцелюлоза), а також ВР, що мають леткість, але відбувається воно за дуже високого тиску.

Під час прогрівання заряду ВР у прогрітому поверхневому шарі виникають слабоекзотермічні реакції розкладання з утворенням високореакційних продуктів. Ці продукти реакції вступають у взаємодію один з одним. При цьому виділяється основна кількість тепла, а також утворюються горючі гази, здатні догоряти за наявності кисню повітря. Температура в зоні безполуменового горіння вища, ніж у конденсованій фазі. Зона безполуменових реакцій досить розтягнута на відміну від механізму горіння летких ВР.

За таким механізмом можливе горіння й летких ВР, але за великих тисків. Зі збільшенням тиску зростає температура кипіння. Чим вищий тиск, за яким відбувається горіння легкої ВР, тим до більш високої температури нагрівається шар речовини, що прилягає до поверхні. Коли тиск досить великий, температура прогрітого шару може піднятися настільки, що швидкість реакції розкладання ВР у конденсованій фазі перевищить швидкість випаровування. Це призводить до збільшення швидкості горіння, оскільки тепло, що виділяється в конденсованій фазі, передаватиметься сусіднім шарам безпосередньо по твердому тілу, а не через шар парів.

### **3.2 Горіння ВР на повітрі**

Під час горіння ВР на повітрі (летких і нелетких) виникає полуменеве горіння, в якому відбувається догорання горючих продуктів неповного згорання за рахунок кисню повітря. Це призводить до підвищення температури й викликає прискорене поширення горіння по поверхні заряду. Внаслідок цього торець підпаленого зверху циліндричного стовпчика ВР набирає форми конуса.

### **3.3 Граничні умови горіння конденсованих ВР**

Під час запалювання з торця ВР, вміщеної в циліндричну трубку, рівномірне стійке горіння буде лише в тому разі, якщо діаметр заряду перевищує деяке мінімальне значення, що має назву критичний діаметр. Критичний діаметр залежить від умов горіння – тиску й початкової температури ВР. Чим вищий тиск і температура, тим менша за інших рівних умов величина критичного діаметра. З іншого боку, для даного діаметра існують граничні значення тиску і температури, нижче за які горіння загасає. Таким чином, критичне значення одного з трьох параметрів за сталого значення двох інших може служити порівняльною характеристикою здатності ВР до горіння.

Горіння відбувається внаслідок передачі сусідньому шару тепла, що виділилося в реагуючому шарі. Одночасно з виділенням тепла відбуваються втрати його в навколишнє середовище через стінки трубки. Горіння відбувається стаціонарно лише в тому разі, якщо кількість тепла, що віддається сусідньому шару, і тепловтрати врівноважуються теплонадходженням за рахунок реакції. Якщо сумарна тепловіддача стає більшою, ніж теплонадходження, то горіння виявляється неможливим.

При зменшенні діаметра заряду кількість тепла, що виділяється за одиницю часу, зменшується пропорційно площі, тобто квадрату діаметра. Тепловіддача також зменшується, але

повільніше. Вона пропорційна периметру, тобто першому ступеню діаметра. При деякому значенні діаметра теплонадходження не може компенсувати тепловтрат, і горіння загасає. Якщо при цьому діаметрі підвищити тиск або температуру, то швидкість хімічної реакції зросте, а тепловтрати не зміняться, і горіння знову стає можливим.

На можливість горіння також впливає щільність порошкоподібних ВР. У разі ВР, що плавляться, при зменшенні щільності нижче деякого значення горіння не поширюється. Навпаки, для неплавких ВР спостерігається максимум щільності, вище якого горіння припиняється.

У разі ВР, що плавиться, і малої щільності порошку зазори між частинками відносно великі. Розплав ВР, що утворюється на його поверхні під час підпалювання, під дією сили тяжіння занадто глибоко проникає в порошок. Рідина стикається з такою великою кількістю твердої ВР, яку вона не в змозі нагріти до температури інтенсивної реакції. Тепловіддача від розплаву вглиб ВР і в навколишнє середовище перевищує теплонадходження від продуктів горіння. Температура знижується і горіння не поширюється.

Збільшення щільності неплавкої ВР збільшує теплопровідність порошку. За певного значення щільності тепловідведення вглиб тепловтрати можуть стати настільки великими, що теплонадходження за рахунок реакції не може їх компенсувати, і горіння припиняється.

Таким чином, загасання горіння на обох межах щільності має одну й ту саму причину – збільшення тепловідведення.

### **3.4 Нестійке горіння ВР**

Горіння бризантних ВР зберігає рівномірний характер і сталу швидкість лише за певних умов. Наприклад, рівномірність горіння порошкоподібної ВР малої щільності порушується за умов підвищення тиску. Починаючи з деякого тиску, що залежить від щільності та властивостей ВР, горіння різко

прискорюється, стає пульсуючим і може перейти в детонацію. Особливо здатні до нестійкого горіння з переходом у детонацію ініціювальні ВР.

Під час горіння ВР перетворюється в газів. Густина газів, особливо за високих температур горіння, дуже мала порівняно з густиною твердої речовини. Продукти горіння сильно розширюються і набувають руху, що призводить до підвищення тиску над поверхнею ВР, що горить. Виникнення підвищеного тиску призводить до збільшення швидкості горіння, що, у свою чергу, прискорює рух газів.

### 3.4.1 Газодинамічні умови стійкості горіння

Під час горіння ВР у циліндричній трубці газів, що утворюються, відходять у напрямку, протилежному напрямку поширення горіння, рис. 2. У результаті тиск над поверхнею ВР зростає. Тиск над поверхнею ВР залежатиме від співвідношення між швидкістю газоприпливу, що залежить від швидкості горіння ВР і швидкості газосток. Швидкості газоприпливу і газосток зростають зі збільшенням тиску, але швидкості їх зростання можуть бути різними. Співвідношення між газоприпливом і газостоком залежить від характеру горіння при даному зовнішньому тиску і його зміни зі зростанням тиску.

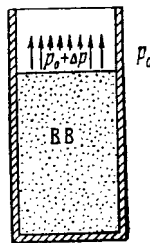


Рисунок 2 – Схема стоків газів під час горіння ВР у трубці

Залежно від властивостей ВР та умов, за яких відбувається горіння, можливі два крайні випадки.

1 Швидкість стоку газів дорівнює швидкості їх утворення. У цьому разі маємо стаціонарний процес горіння зі сталою швидкістю.

2 Швидкість газоприпливу більша за швидкість газостокую. У цьому разі тиск у фронті горіння буде безупинно підвищуватись, і швидкість горіння зростати.

Розглянемо графічно залежність між газоприпливом і газостоком від тиску всередині трубки під час горіння циліндричного заряду ВР, що знаходиться в трубці перерізом  $1 \text{ см}^2$  при зовнішньому тиску  $P_0$  (рис. 3).

Позначимо через  $m_1$  кількість газу, що утворюється при даному тиску за  $1 \text{ с}$  з  $1 \text{ см}^2$  поверхні фронту горіння (масова швидкість горіння) і через  $m_2$  кількість газу, що витікає за одиницю часу при тиску всередині трубки  $P$  і зовнішньому тиску  $P_0$  через кожний квадратний сантиметр перерізу трубки (газостік). Залежність швидкості горіння ВР від тиску виражається формулою прямої  $U = A + BP$ , де  $A$  і  $B$  – коефіцієнти, що залежать від природи ВР. За цих умов швидкість горіння дорівнює масовій швидкості горіння  $m_1 = U$ .

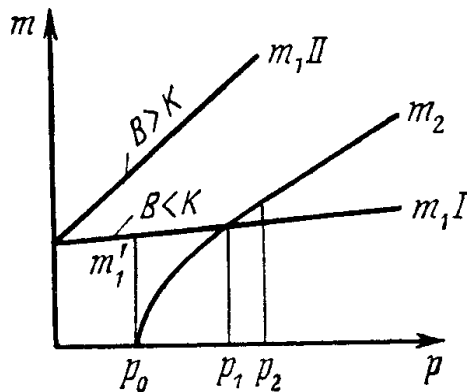


Рисунок 3 – Залежність газоприпливу  $m_1$  і газостокую  $m_2$  від тиску  $P$

Коли тиск над поверхнею ВР дорівнює зовнішньому тиску  $P = P_0$ , відведення газів дорівнює нулю. Із підвищенням тиску

відведення газів збільшується спочатку по кривій, а потім, починаючи з тиску, що приблизно вдвічі перевищує зовнішній, відведення газів  $m_2$  зростає прямо пропорційно тиску  $m_2 = Kp$ , де  $K$  – стала, що залежить від температури, густини і теплоємності газів.

У разі, коли  $B < K$  (пряма I), лінія газоприпливу перетинає лінію газостоку, і горіння буде стійким. Якщо запалити ВР при  $P_0$ , то при цьому тиску газосток дорівнює нулю, а газоприплив дорівнює  $m'_1$ . За рахунок різниці газоприпливу і газостоку тиск фронту горіння зростатиме доти, поки не буде досягнуто тиску  $P_1$ , при якому газосток стає таким, що дорівнює газоприпливу. При  $B < K$  тиск далі зростати не може, оскільки при  $P > P_1$  витрати газу більші за газоприплив. Тому якби тиск з якої-небудь причини збільшився, наприклад до значення  $P_2$ , він би знизився до значення  $P_1$ .

При  $B > K$  (пряма II) тиск у трубці безперервно зростатиме, оскільки газоприплив весь час більший за газосток, що за відповідних умов може призвести до виникнення детонації.

Межа між областями газодинамічних стійкого і нестійкого горіння визначається умовою  $B = K$  при  $m_1 = m_2$ .

Ті з ініціювальних ВР, які в пресованому до дуже високої щільності стані здатні горіти стійко, дають лінійну залежність швидкості горіння від тиску, як і бризантні ВР, але значення коефіцієнта  $B$  для них набагато більші, ніж для бризантних ВР. Ті з ініціювальних ВР, для яких не вдається експериментально спостерігати стійке горіння, характеризуються ще більшими значеннями коефіцієнта  $B$ , що призводить до порушення рівноваги між газоприпливом і газостоком та унеможливорює стійке горіння.

Бризантні ВР, що горять у більшості випадків стійко, при значній пористості або в рідкому стані дають перехід горіння в детонацію.

Перехід горіння в детонацію в обох випадках пов'язаний зі зміною залежності швидкості газоприпливу від тиску.

### 3.4.2 Нестійке горіння порошкоподібних ВР

Горіння твердих порошкоподібних ВР відбувається рівномірно і стійко не за всіх умов. Якщо тиск перевищує деяку межу, величина якої залежить насамперед від щільності, то залежність швидкості горіння від тиску змінюється. Зміна режиму горіння при збільшенні тиску обумовлена проникненням газоподібних продуктів горіння в товщу порошку. Наслідки цього явища залежать від швидкості проникнення газів. Якщо швидкість проникнення газів не перевищує швидкості горіння, то вплив проникнення газів обмежується лише деяким збільшенням поверхні горіння, без порушення його рівномірності. За великої швидкості та глибини проникнення газу випереджають фронт горіння й охоплюють шар порошку великої товщини. Цей шар потім швидко згорає, оскільки частинки ВР перед займанням встигли прогрітися. Таке згорання супроводжується підвищенням тиску, що підсилює проникнення газів углиб порошку. Розвиток цього процесу може призвести до виникнення детонації.

Самоприскорювальне горіння пористого ВР можна зобразити графіком (рис. 4) залежності швидкостей газоприпливу і газостoku від тиску.

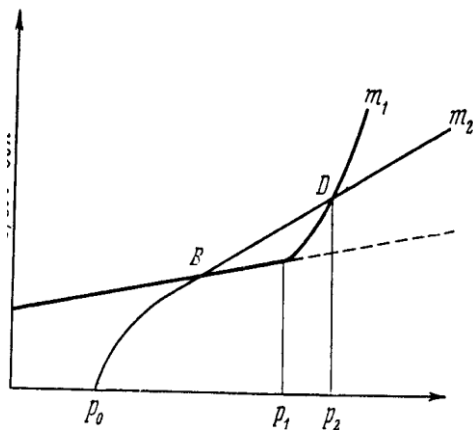


Рисунок 4 – Вплив тиску на стійкість горіння

До тиску  $P_1$ , величина якого залежить від щільності й розмірів частинок порошку, швидкість горіння (газоприплив  $m_1$ ) лінійно зростає з тиском. При подальшому підвищенні тиску лінія газоприпливу відхиляється вгору за рахунок проникнення газів углиб порошку і при тиску  $P_2$  знову перетинає пряму газостоку  $m_2$ . В обох точках перетину (В і D) газоприплив і газостік знаходяться в рівновазі. Однак у точці В ця рівновага стійка, а в точці D нестійка, і невелике підвищення тиску викликає перевищення газоприпливу над газостоком і подальше прогресивне зростання тиску й швидкості горіння.

Таким чином, наявність пористості або газопроникності не обов'язково призводить до порушення стійкості горіння. Горіння стає нестійким, коли тиск перевищує межу, величина якої, за інших рівних умов, тим більша, чим менша газопроникність речовини.

Більш сприятливі умови для проникнення газів – під час горіння у замкненому об'ємі під зростаючим тиском. За цих умов зменшення щільності порошкоподібного ВР різко посилює здатність до переходу горіння в детонацію.

### 3.4.3 Нестійке горіння рідких ВР

Горіння рідких ВР відбувається рівномірно лише за певних умов. Основними з цих умов є тиск, температура і в'язкість рідини. Як зазначав Л. Д. Ландау, режим горіння рідини, що полягає у її випаровуванні, прогріванні й хімічній реакції в парах, є нестійким. Порушення режиму горіння рідких ВР виражається в турбулізації фронту горіння, що призводить до збільшення кількості речовини, що згоряє за одиницю часу, на одиниці площі перерізу стовпчика рідини.

Максимальна гранична швидкість, за якої горіння ще може залишатися стійким, розраховується за формулою  $U_{\max} = \beta\sqrt{P}$ , де  $\beta$  – коефіцієнт;  $P$  – тиск. Таким чином, якщо швидкість горіння при даному тиску більша від  $\beta\sqrt{P}$ , то горіння нестійке і навпаки. Швидкість горіння зі збільшенням тиску зростає пропорційно



тиску, а гранична швидкість горіння збільшується пропорційно  $\sqrt{P}$ . Отже, із підвищенням тиску стійкість горіння рідких ВР зменшується.

### **3.4.4 Фізична основа відмінності між ініціювальними, бризантними ВР та порохами**

Різниця в поведінці бризантних та ініціювальних ВР обумовлена тим, що швидкість горіння ініціювальних ВР така велика, що у разі вільного горіння за атмосферного тиску підвищення тиску біля поверхні палаючої ВР достатнє для того, щоб гази могли проникнути в пори і стійке горіння стало неможливим. Швидкість горіння бризантних ВР за атмосферного тиску для цього недостатня, і такий ефект не спостерігається. Він проявляється під час горіння під зростаючим або під постійним, однак досить високим тиском.

Таким чином, поняття «ініціювальні» і «бризантні» ВР є умовними. Основним параметром для розподілу цих класів ВР є швидкість горіння за атмосферного тиску. Якщо ця швидкість досить мала, щоб ефект проникнення вглиб речовини був відсутній, то таку речовину відносять до бризантних. Навпаки, якщо це проникнення виражене так сильно, що горіння дуже швидко переходить у детонацію, то речовину відносять до ініціювальних. Цим також пояснюється явище перепресування деяких ініціювальних ВР, що полягає у втраті ними здатності давати швидкий перехід горіння в детонацію. Тому ініціювальні ВР пресують при набагато менших тисках, ніж бризантні ВР.

Порохи за своєю хімічною природою – бризантні ВР, але такої фізичної структури, що стійкість їх горіння значно вища, ніж бризантних ВР у їх звичайному стані рідини або кристалічного порошку.

Бризантні ВР повинні горіти стійко, без переходу горіння в детонацію. Однак якщо бризантна ВР пориста або рідка, то за певних умов при підвищенні тиску виникає можливість прискорення горіння внаслідок збільшення ефективної поверхні.

За рахунок цього прискорення горіння може стати нестійким. Щоб забезпечити максимальну стійкість горіння, потрібно усунути обидві можливі причини прискорення, обумовлені рідким агрегатним станом і пористістю.

Розглянемо нітрогліцириновий порох, що складається з нітрогліцирину і нітроцелюлози. Обидві ці речовини є самі по собі типовими бризантними ВР, у поєднанні дають типовий порох, що стійко горить і важко детонує. Нітроцелюлоза є твердою пористою речовиною. Нітрогліцирин є рідкою речовиною. У нітрогліцириновому поросі, непористому і нерідкому, обидва зазначені механізми прискорення горіння неможливі й перехід горіння в детонацію не спостерігається.

Під час горіння під зростаючим тиском у замкненому об'ємі стійке горіння можливе лише в тому разі, якщо під впливом різкого підняття тиску і температури порушується суцільність речовини. Кристалчні ВР відрізняються малою механічною міцністю і за таких умов горіння можуть руйнуватися. Руйнування суцільної структури призводить до збільшення поверхні горіння і може давати перехід горіння в детонацію. Тому бризантні ВР за допомогою високомолекулярних полімерів переводять в аморфний стан, в якому вони набувають великої механічної міцності, а головне – втрачають здатність дробитися при впливі швидко зростаючого тиску і різких перепадів температури і зберігають первісну форму своїх частинок. У такому стані бризантні ВР є порохами.

Збереження частинками порошу своєї форми під час горіння дозволяє на основі одного й того самого складу виготовляти заряди з різною тривалістю горіння. Надаючи частинкам порошу різної форми, можна забезпечити різні зміни їх поверхні в процесі горіння, а отже, й швидкість горіння.

## 4 ДЕТОНАЦІЯ КОНДЕНСОВАНИХ ВР

### 4.1 Виникнення і поширення детонації

Процес горіння поширюється зі швидкістю, значно меншою, ніж швидкість звуку, тому тиск у всьому об'ємі, де знаходиться ВР, залишається практично сталим. Детонаційний режим вибухового перетворення пов'язаний із проходженням вибуховою системою різкого стрибка тиску – ударної хвилі. При цьому черговий шар ВР піддається дуже різкому удару з боку продуктів розкладання попереднього шару, що мають дуже високий тиск. Швидке і сильне стиснення викликає нагрівання ВР до високої температури, при якій реакція її розкладання відбувається з великою швидкістю. Теплота, що виділяється під час цієї реакції, обумовлює підтримання енергії ударної хвилі, що стискає наступний шар ВР. При детонації вибухове перетворення поширюється від шару до шару шляхом потрійного циклу явищ: механічного (стиснення), термічного (розігрівання) і хімічного (реакція розкладання). Оскільки передача енергії шляхом ударного стиснення відбувається набагато швидше, ніж шляхом теплопередачі, то процес у цьому разі поширюється зі швидкістю, у багато разів більшою, ніж під час горіння. Швидкість поширення детонації ВР визначається швидкістю ударної хвилі в даній речовині і становить кілька кілометрів за 1 секунду.

Детонація в конденсованих ВР буде виникати й поширюватися у тому разі, якщо реакція в охопленому ударною хвилею шарі відбувається зі швидкістю, достатньою для того, щоб її енергія могла підтримувати поширення ударної хвилі. Інтенсивність ударної хвилі, що виникає під час детонації шару ВР, повинна бути достатньою, щоб викликати такий самий процес у сусідньому шарі. Швидкість поширення детонації не залежить від інтенсивності початкового імпульсу, якщо ця інтенсивність достатня для збудження стійкої реакції.

У конденсованих ВР можливі два різні механізми збудження реакцій вибухового перетворення. Реакція може, як і в газах, виникати внаслідок підняття температури в шарі речовини, стисненої ударною хвилею. Однак, зважаючи на малу стискуваність конденсованих ВР порівняно із газами, розігрівання, достатнє для досягнення швидкості реакції, може виникнути лише при швидкостях детонації близько 6–8 км/с. У разі ВР, що детонують із меншою швидкістю, розігрівання за рахунок стиснення виявляється недостатнім, щоб реакція розкладання мала велику швидкість.

Детонація порошкоподібних ВР – це своєрідне вибухове горіння окремих частинок ВР. Ці частинки спалахують унаслідок стиснення газових включень (пухирців газу), що знаходяться між частинками ВР або струменями гарячих продуктів вибуху, що проникають у пори порошкоподібної речовини й охоплюють частинки ВР полум'ям. При займанні цих частинок вони згорають під великим тиском із великою швидкістю, достатньою для підтримання інтенсивної ударної хвилі. Нагрівання і займання можуть також здійснюватися під час тертя частинок одна об одну при стисненні їх у фронті детонаційної хвилі.

## 4.2 Гідродинамічна теорія детонації

Розвиток уявлень про сутність і закони поширення детонації викладені в працях Міхельсона, Чепмена і Жуге, які заклали основи так званої гідродинамічної теорії детонації. Міхельсон як основну відмінність детонаційної хвилі від ударної визначив сталість швидкості її поширення. Згідно із Чепменом швидкість поширення детонаційної хвилі є мінімально можливою, а стан за її фронтом, за умовою Жуге, має таку властивість, що швидкість звуку в продуктах детонації дорівнює швидкості детонації щодо цих продуктів:  $D - U = C$ , де  $D$  – швидкість детонації;  $U$  – швидкість руху продуктів детонації;  $C$  – швидкість звуку в продуктах детонації.

Згідно з гідродинамічною теорією передача детонації обумовлена поширенням по ВР ударної хвилі. Якщо амплітуда у фронті цієї хвилі більша за деяку величину, то хвиля під час свого поширення здатна збуджувати за своїм фронтом інтенсивну хімічну реакцію, за рахунок якої підтримується сталість параметрів хвилі і стаціонарний характер детонаційного процесу. Детонаційна хвиля на відміну від ударної не згасає з відстанню, а поширюється по ВР зі сталою швидкістю.

Рух звичайної ударної хвилі складається з руху стрибка ущільнення й переміщення самого середовища. Поширення детонаційної хвилі обумовлюється рухом ударної хвилі, зони хімічної реакції і кінцевих продуктів детонації (рис. 5).

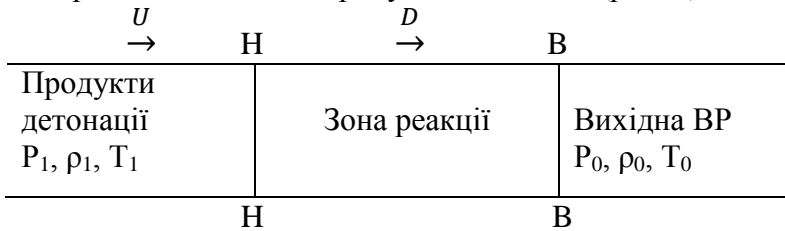


Рисунок 5 – Параметри детонаційної хвилі

Поверхня, що розділяє зону хімічної реакції та продуктів детонації при стаціонарній детонації, називається поверхнею Чепмена – Жуге (Н-Н на рис. 5). Параметри продуктів детонації на цій поверхні називаються параметрами детонаційної хвилі, або параметрами Чепмена – Жуге. Вихідна ВР відділяється від зони хімічної реакції фронтом ударної хвилі (В-В на рис.5).

Для визначення параметрів детонаційних хвиль можна скористатись основними рівняннями теорії ударних хвиль:

$D \cdot \rho_0 = (D - U) \cdot \rho_1$  – закон збереження маси речовини при стисненні;

$P_1 - P_0 = D \cdot \rho_0 \cdot U$  – закон збереження кількості руху при стисненні;

$P_1 \cdot U = \rho_0 \cdot D \cdot (E_1 - E_0 + U^2/2)$  – закон збереження енергії при стисненні, де  $D$  – швидкість детонації, що дорівнює швидкості переміщення зони хімічної реакції;  $U$  – швидкість

продуктів детонації за фронтом хвилі;  $P_1$ ,  $\rho_1$ ,  $T_1$  – тиск, густина і температура продуктів детонації за зоною хімічної реакції;  $P_0$ ,  $\rho_0$ ,  $T_0$  – тиск, густина і температура вихідної ВР перед зоною хімічної реакції;  $E_1$ ,  $E_0$  – кінцева і початкова питомі внутрішні енергії одиниці маси стисненого газу. Із цих рівнянь одержуємо рівняння для швидкості руху продуктів детонації та швидкості детонації:

$$U = (V_0 - V_1) \sqrt{\frac{P_1 - P_0}{V_0 - V_1}}, \quad D = V_0 \sqrt{\frac{P_1 - P_0}{V_0 - V_1}},$$

де  $V_0 = 1/\rho_0$  – питомий об'єм вихідної ВР;  $V_1 = 1/\rho_1$  – питомий об'єм продуктів вибуху. Оскільки для детонаційних процесів  $D = \text{const}$ , то останнє рівняння у змінних  $P$  і  $V$  дає пряму  $P = P_0 + \frac{V_0 - V}{V_0^2} \cdot D^2$ , що проходить через початкову точку  $(P_0, V_0)$ , причому квадрат швидкості детонації визначається тангенсом кута нахилу цієї прямої до осі абсцис. Ця пряма має назву прямої Міхельсона.

### 4.3 Адіабата Гюгоніо

Адіабата Гюгоніо встановлює зв'язок між параметрами середовища до і після проходження через нього стрибка стиснення. Цей зв'язок у вигляді діаграми в координатах  $(P, V)$  називається адіабатою, або кривою Гюгоніо. Адіабата Гюгоніо (рис. 6) при заданих параметрах незбуреного середовища, однозначно визначає кінцевий стан середовища за фронтом ударної хвилі, але не характеризує послідовності зміни.

Проведемо через точку А  $(P_0, V_0)$ , що характеризує стан незбуреного середовища, і точку В  $(P_1, V_1)$ , що характеризує стан середовища, стисненого ударною хвилею, пряму. Всі точки на адіабаті Гюгоніо для ударної хвилі, що лежать вище точки А  $(P_1 - P_0) > 0$  і  $(V_0 - V_1) > 0$ , відповідають ударній хвилі, оскільки для них  $D > 0$  і  $U > 0$ . Для точок гілки кривої, що лежать нижче від точки А  $(P_1 - P_0) < 0$  і  $(V_0 - V_1) < 0$ ,  $-D > 0$ , а  $U < 0$ . Це означає, що середовище буде переміщатися в бік,

протилежний поширенню ударної хвилі, і матиме хвилю розрядження.

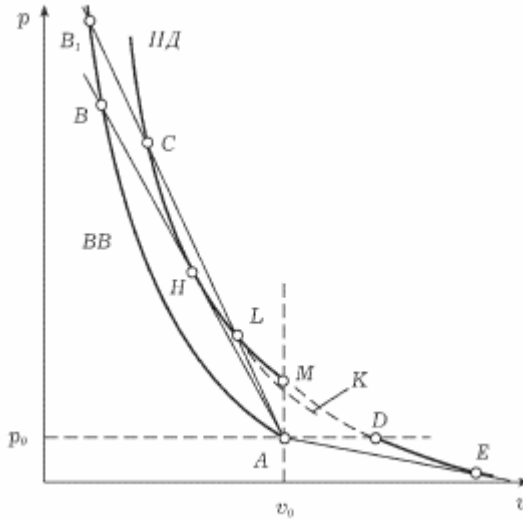


Рисунок 6 – Адіабата Гюгонію для ударної хвилі (гілка ВА) і для детонаційної хвилі (гілка СЕ)

Адіабата Гюгонію для детонаційної хвилі побудована для кінцевих продуктів реакції, що мають підвищений вміст енергії, і лежить вище, ніж адіабата Гюгонію для ударної хвилі, яка чинить стиснення вихідної ВР. Для процесів детонації реальне значення має лише гілка МС, де  $D > 0$  і  $U > 0$ . Гілка DE, де  $D > 0$ , а  $U < 0$ , відповідає процесам горіння, характерною властивістю яких є те, що продукти горіння рухаються в бік, протилежний напрямку поширення фронту полум'я. Ділянка MD не відповідає ніякому реальному процесу ( $P_1 - P_0 > 0$  і  $(V_0 - V_1) < 0$ , звідси  $D < 0$ ).

Якщо провести з точки А пряму АС, то вона перетне адіабату Гюгонію для продуктів детонації у двох точках С і L. Але оскільки  $\tan \alpha$  пропорційний  $D^2$ , то звідси випливає, що одна й та сама швидкість детонації може бути реалізована за двох різних станів продуктів детонації, що є неможливим. Чепмен і Жуге обґрунтували положення, що процесу детонації відповідає

лише один стан продуктів детонації, що характеризується точкою Н, в якій пряма Міхельсона торкається адіабати Гюгоніо для продуктів детонації. У цій точці  $\tan \alpha$ , а отже, і швидкість детонації досягають свого мінімального значення. Ця мінімальна стаціонарна швидкість називається нормальною швидкістю детонації.

#### 4.4 Розрахунок параметрів детонації

Як показали Ландау і Станюкович, рівнянням стану для продуктів детонації, що перебувають під високим тиском, є залежність  $P \cdot V^k = \text{const}$ , де  $k = c_p/c_v$  – показник адіабати;  $c_p$  і  $c_v$  – теплоємності при сталому тиску та об'ємі. Для наближеного визначення параметрів детонаційної хвилі можуть бути використані формули:

$$P_1 = \frac{\rho_0 D^2}{k+1}, \quad U = \frac{D}{k+1}, \quad \rho_1 = \rho_0 \frac{k+1}{k}.$$

За початкової густини ВР  $\rho_0 = 1 - 1,8 \text{ г/см}^3$ ,  $k \approx 3$ , тоді якщо відомі початкова густина  $\rho_0$  і швидкість детонації  $D$ , легко розрахувати тиск у фронті детонаційної хвилі  $P_1$ , швидкість руху продуктів детонації  $U$  і щільність продуктів детонації  $\rho_1$ :

$$P_1 = \frac{1}{4} \rho_0 \cdot D^2, \quad U = \frac{1}{4} D, \quad \rho_1 = \frac{4}{3} \rho_0.$$

#### 4.5 Вплив різних факторів на стійкість детонації конденсованих ВР

У теорії ВР та у практиці їх застосування важливе значення має величина швидкості детонації. З одного боку, вона є найважливішою характеристикою ВР, з іншого боку, швидкість детонації може бути порівняно легко виміряна з великою точністю. Для різних ВР швидкість детонації лежить у межах від 1000 до 9000 м/с. Для твердих органічних ВР за густини від  $0,5 \text{ г/см}^3$  до максимальних швидкостей детонації лінійно пов'язана із густиною рівнянням  $D = D_0 + M (\rho - \rho_0)$ .



Використовуючи значення коефіцієнта  $M$ , наведеного в довідкових таблицях для різних ВР, та швидкість детонації  $D_0$  за певної густини  $\rho_0$ , можна розрахувати за цим рівнянням швидкість детонації за густини  $\rho$ , що нас цікавить.

Швидкість детонації даної ВР за виконання певних умов є її константою. Для заряду циліндричної форми, детонація якого збуджується з одного з торців, такими умовами є максимальна щільність і діаметр, що перевищує певну величину, так званий граничний діаметр  $d_{гр}$ .

Розглянемо залежність швидкості детонації заряду ВР від його діаметра рис. 7. При діаметрі заряду, більшому від граничного, швидкість детонації залишається сталою. Якщо брати діаметр заряду, менший від граничного, то швидкість детонації також буде меншою. Однак нижче від деякого мінімального, так званого критичного діаметра  $d_{кр}$  детонація щодо заряду поширюватися не буде. Найменший діаметр заряду, при якому ще можлива стійка, без загасання, детонація, беруть як критичний. При діаметрах заряду, нижчих від граничного, але більших від критичного швидкість детонації залежить від наявності оболонки заряду, розмірів частинок ВР та від фізичної структури ВР. Ці фактори також впливають на величину критичного діаметра. Критичний діаметр та швидкість детонації є найважливішими характеристиками ВР.

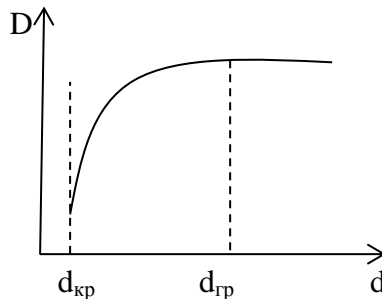


Рисунок 7 – Залежність швидкості детонації від діаметра заряду ВР

### **4.5.1 Вплив природи ВР на критичний діаметр**

Для хімічно однотипних ВР критичний діаметр тим менший, чим більша теплота вибуху. При порівнянні ВР, що різко відрізняються за хімічною структурою, наприклад азиду свинцю і тротилу, то зв'язків між теплотами вибуху і критичним діаметром не спостерігається.

### **4.5.2 Вплив оболонки заряду на критичний діаметр і швидкість детонації**

Наявність оболонки ускладнює розкид частинок ВР і полегшує поширення детонації, знижує критичний діаметр як для індивідуальних, так і для сумішевих ВР. Наявність оболонки діє подібно до збільшення діаметра заряду. Дія оболонки визначається насамперед її масою, а міцність є додатковим фактором. Наприклад, за однакової товщини свинцевої і залізної оболонок однаковий заряд дає більший ефект у свинцевій оболонці, ніж у залізній, незважаючи на значно більшу міцність залізної оболонки.

Застосуванням товстої оболонки можна сильно знизити критичний діаметр. Наприклад, аміачна селітра в паперовій оболонці стійко детонує лише в тому разі, коли діаметр заряду становить не менше 40 мм. Якщо ж її помістити в сталеву оболонку товщиною 20 мм, то аміачна селітра стійко детонує при діаметрі заряду 7 мм.

Аналогічно впливає оболонка на швидкість детонації. При діаметрах заряду, меншому від граничного, наявність оболонки підвищує швидкість детонації. Особливо значно впливає оболонка на індивідуальні ВР при середніх густинах. При великій густині цей вплив відсутній, при малих густинах його вплив набагато слабший. Якщо діаметр заряду більший від граничного, то наявність і характер оболонки не змінюють швидкості детонації.

### **4.5.3 Залежність критичного діаметра від фізичного стану ВР**

Критичний діаметр литої ВР завжди більший, ніж порошкоподібної. Наприклад, литий тротил детонує при діаметрі заряду не менше 32 мм. Порошкоподібний дрібнокристалічний тротил тієї самої густини детонує при діаметрі заряду лише 2,1 мм.

Особливо наочно вплив фізичної структури на критичний діаметр проявляється на прикладі нітрогліцеринового пороху. Обидва його компоненти – нітрогліцерин і нітроцелюлоза – самі по собі детонують при малих діаметрах заряду. В поросі через велику його в'язкість і відсутності пор виникнення детонації дуже ускладнене, і він детонує при набагато більших діаметрах заряду.

### **4.5.4 Вплив густини ВР на критичний діаметр та швидкість детонації**

Критичний діаметр індивідуальних ВР зменшується зі збільшенням густини заряду. Однак коли густина ВР наближається до густини монокристала (лита ВР), критичний діаметр різко збільшується. Це пояснюється переходом до іншого механізму ініціювання шару ВР (стиснення всього об'єму шару).

Критичний діаметр сумішевих ВР з окиснювачем, навпаки, збільшується із зростанням густини. Відмінність між індивідуальними та сумішевими ВР пояснюється тим, що в разі сумішей занадто великий тиск, що виникає при детонації ВР великої густини, може уповільнити розвиток реакції, яке містить не лише реагування окремих частинок, як у разі індивідуальних ВР, а й змішання продуктів частинок різних компонентів. Основна кількість енергії виділяється після змішування, при взаємодії продуктів реакції окремих компонентів.

Підвищення густини збільшує швидкість детонації індивідуальних ВР. Для сумішевих ВР, що складаються з

невибухових компонентів, при підвищенні густини швидкість детонації зростає в області середніх густин, проходить через максимум і потім спадає. Положення максимуму швидкості детонації залежить від діаметра заряду. Чим більший діаметр заряду, тим вища густина, при якій швидкість детонації проходить через максимум. Аналогічний вплив має оболонка. Тому, застосовуючи досить великі діаметри заряду й товсті оболонки, можна перемістити положення максимуму до густини, що дорівнює питомій вазі ВР, тобто максимальної густини. У цих умовах для сумішевих ВР залежність швидкості детонації від густини відповідатиме залежності, що спостерігається для індивідуальних ВР.

#### **4.5.5 Вплив величини частинок на критичний діаметр і швидкість детонації**

Критичний діаметр стає меншим зі зменшенням величини частинок як в індивідуальних, так і у сумішевих ВР. Вплив ступеня подрібнення на критичний діаметр пояснюється тим, що тривалість хімічної реакції знижується зі зменшенням величини частинок реагуючих компонентів.

При діаметрах заряду менше граничного швидкість детонації залежить від розміру частинок. Для дрібнокристалічної ВР швидкість детонації більша, ніж для великокристалічної. При діаметрах заряду більше граничного швидкість детонації однакова для порошків ВР із різними розмірами частинок.

#### **4.5.6 Вплив температури, інертних домішок і сили початкового імпульсу на швидкість детонації**

Температура ВР не чинить помітного впливу на швидкість детонації. Для деяких литих та рідких ВР збільшення швидкості детонації за зниження температури пов'язане зі збільшенням густини.

Домішки інертних речовин до ВР знижують швидкість її детонації.

Сила початкового імпульсу не впливає на швидкість детонації ВР, оскільки його роль зводиться лише до збудження вибуху. Надалі ж ініціатором для кожного наступного шару ВР служить попередній шар.

#### **4.6 Принцип Харитона, або основний закон детонації**

Детонація може відбуватися стійко, якщо тривалість реакції у фронті детонаційної хвилі менша, ніж час, упродовж якого тиск у фронті тієї самої хвилі встигне розкидати речовину, що реагує. Повинна спостерігатися нерівність  $\tau < \theta$ , де  $\tau$  – час реакції, а  $\theta$  – час розкиду ВР. Час реакції залежить від властивостей ВР, а час розкиду визначається діаметром заряду ВР і масою оболонки. Час, необхідний для розлітання частинок ВР, зменшується зі зменшенням діаметра заряду, тоді як тривалість реакції від діаметра не залежить. При досить малому діаметрі заряду величина  $\theta$  може зменшитися настільки, що умова  $\tau < \theta$  перестане виконуватись і детонація виявиться неможливою. У цьому разі речовина буде розкидана раніше, ніж хімічне перетворення встигне пройти до кінця заряду. Якщо  $\tau = \theta$ , то цей випадок відповідає проходженню детонації по заряду з діаметром, що дорівнює критичному.

Під час детонації продукти, що прореагували, перебувають під великим тиском і починають розширюватися, що призводить до зменшення тиску і розкиду речовини. Спадання тиску поширюється як хвиля розрядження зі швидкістю, що дорівнює швидкості звуку в середовищі, в якому відбувається поширення. Розкид речовини починається з периферії заряду і поширюється від неї до осі заряду.

Критичний діаметр тим менший, чим більша швидкість детонації й менша ширина зони хімічної реакції, тобто час реакції. Час реакції, пов'язаний із властивостями ВР та її станом, залежить від хімічної природи ВР і може змінюватися в

широких межах. Саме час реакції визначає детонаційну здатність речовини.

#### **4.7 Визначення бризантної та фугасної дії вибухової речовини**

Бризантною називають дію вибуху у формі дроблення, подрібнення і пробивання середовища, що стикається із зарядом ВР. Ця форма роботи обумовлена ударом продуктів детонації, що перебувають за дуже високого тиску і виявляються лише безпосередньо біля заряду на відстанях 2—2,5 радіуса заряду. Робота у формі бризантної дії вибуху визначається густиною енергії у фронті детонаційної хвилі:  $A_{бр} = K\rho_0 D^2$ , де  $K$  — коефіцієнт, що залежить від властивостей середовища;  $\rho_0$  — густина заряду ВР;  $D$  — швидкість детонації.

Фугасна дія — це робота вибуху у формі розколювання і відкидання середовища з утворенням воронки викиду за неглибокого залягання заряду. Фугасна дія зумовлена розширенням продуктів детонації до порівняно невисоких тисків і проходження ударної хвилі. Величина роботи у формі фугасної дії проявляється на певній відстані від заряду й визначається повною кількістю енергії, що виділилася під час вибуху:  $A_{ф} = Q_0 C$ , де  $Q_0$  — питома теплота вибуху;  $C$  — вага заряду.

Проба на обтиснення свинцевих стовпчиків (проба Гесса) застосовується для оцінювання бризантності ВР у порошкоподібному стані при густині заряду такому, що дорівнює  $1 \text{ г/см}^3$  (рис. 8). Сутність проби полягає у визначенні величини обтиснення — різниці у висоті стовпчика до та після підривання на ньому заряду ВР, що й служить мірою бризантності.

Визначення фугасної дії ВР у свинцевій бомбі (метод Трауцля) проводять, підриваючи заряд досліджуваної ВР масою  $(10 \pm 0,01) \text{ г}$  в каналі стандартної свинцевої бомби (рис. 9).

Мірою фугасності ВР вважають різницю об'ємів каналу бомби до та після вибуху.

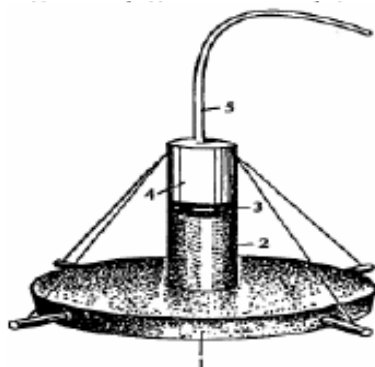


Рисунок 8 – Проба Гесса:

1 – сталевая пластина; 2 – свинцевий циліндр довжиною 60 мм, діаметром 40 мм; 3 – тонка сталевая пластина; 4 – заряд ВР діаметром 40 мм; 5 – електродетонатор

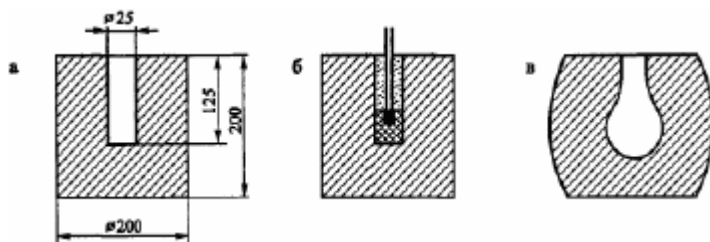


Рисунок 9 – Схема визначення працездатності (фугасності) ВР у свинцевій бомбі: до зарядження (а), заряджена бомба (б), бомба після вибуху (в)

## 5 СКЛАД ТА ОБ'ЄМ ПРОДУКТІВ ВИБУХОВОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ ВР

Кінцевий результат реакцій вибухового перетворення ВР виражають рівнянням, що зв'язує хімічну формулу вихідної ВР або, у разі вибухової суміші, її склад зі складом кінцевих продуктів вибуху. Таке рівняння не може дати уявлення про

складний комплекс процесів, що відбуваються під час вибуху, а дає лише їх кінцевий результат. Із цього рівняння можна розрахувати об'єм газоподібних продуктів вибуху, теплоту, температуру, тиск та інші параметри вибуху.

Знання формули хімічної сполуки ВР ще не дозволяє однозначно визначити рівняння хімічного перетворення під час вибуху. Найбільш доступним для розрахунку є випадок, коли реакції під час вибуху відбуваються до кінця, і в продуктах вибуху встановлюється хімічна рівновага. У тому разі, коли розрахунок не дозволяє надійно встановити рівняння вибухового перетворення ВР, використовують експериментальні методи визначення складу продуктів вибуху.

## **5.1 Кисневий баланс і кисневий коефіцієнт**

Органічні ВР складаються з вуглецю, водню, кисню та азоту. Відповідно в продуктах вибуху можуть міститися  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  та інші. На склад продуктів вибуху ВР сильно впливає відносний вміст у ньому кисню. Для оцінювання цього змісту служить кисневий баланс.

Кисневий баланс характеризує співвідношення між вмістом у ВР горючих елементів і кисню. Обчислюють кисневий баланс як різницю між ваговою кількістю кисню, що міститься у ВР, і кількістю кисню, необхідного для повного окиснення горючих елементів, що входять до його складу. Горючими елементами органічних ВР є вуглець і водень, які окиснюються відповідно до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Розрахунок проводять на 100 г ВР, відповідно до цього кисневий баланс виражається у відсотках. Якщо ВР містить саме стільки кисню, скільки потрібно для повного окиснення горючих елементів, що входять до його складу, то кисневий баланс дорівнює нулю. У тому разі, коли кисню міститься в надлишку, кисневий баланс позитивний, а при нестачі кисню – негативний.

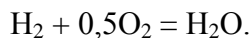
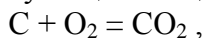


Як приклад розрахуємо кисневий баланс бітетрилу  $C_{14}H_8O_{16}N_{10}$ . Обчислюємо молекулярну масу ВР:  $M = 14 \cdot 12 + 8 \cdot 1 + 16 \cdot 16 + 10 \cdot 14 = 572$  г.

Маємо кисню  $16 \cdot 16 = 256$  г.

На 100 г ВР маємо кисню  $\frac{256}{572} 100 = 44,7 \%$ .

Потрібно кисню для повного окиснення горючих елементів: у молекулі бітетрилу міститься 14 грам-атомів вуглецю та 8 грам-атомів водню. Записуємо реакції повного окиснення вуглецю та водню:



Для повного їх окиснення потрібно  $28 + 4 = 32$  грам-атомів кисню, або  $32 \cdot 16 = 512$  г кисню. На 100 г ВР потрібно кисню

$\frac{512}{572} 100 = 89,5 \%$ .

Кисневий баланс:  $44,7 - 89,5 = -44,8 \%$ .

Іноді замість кисневого балансу користуються поняттям кисневого коефіцієнта. Кисневим коефіцієнтом називають вміст кисню у ВР, виражений у відсотках від кількості кисню, необхідного для повного окиснення, вуглецю і водню в  $CO_2$  і  $H_2O$ . Кисневий коефіцієнт для ВР загальної формули  $C_aH_bO_cN_d$

розраховують за формулою  $\alpha_k = \frac{c}{2a+b/2} 100 \%$ . Кисневий

коефіцієнт, на відміну від кисневого балансу, набуває лише позитивних значень. Кисневий баланс не є характеристикою ступеня насичення молекули ВР киснем. Він лише показує, скільки грамів кисню припадає на 100 г ВР. Кисневий коефіцієнт характеризує справжнє співвідношення горючих елементів і кисню, що становлять молекулу ВР, і є характеристикою ступеня насичення молекули ВР киснем. Коли  $KB = 0$ ,  $\alpha_k = 100 \%$ ;  $KB > 0$ ,  $\alpha_k > 100 \%$ ;  $KB < 0$ ,  $\alpha_k < 100 \%$ .

Як приклад розрахуємо кисневий коефіцієнт бітетрилу

$C_{14}H_8O_{16}N_{10}$ :  $\alpha_k = \frac{16}{2 \cdot 14 + 8/2} 100 = 50 \%$ .

## 5.2 Складання рівняння реакції вибухового перетворення

При складанні рівняння реакції вибухового перетворення всі ВР прийнято поділяти на дві групи:

1-ша група – ВР із позитивним і нульовим кисневим балансом;

2-га група – ВР із негативним кисневим балансом.

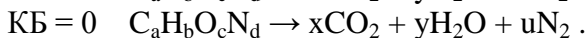
У свою чергу, ВР, що належать до 2-ї групи, поділяються на дві підгрупи:

1-ша підгрупа – ВР, що повністю перетворюються під час вибуху в газу;

2-га підгрупа – ВР, у яких кисню недостатньо для повного окиснення всіх горючих елементів у газу, і частина вуглецю виділяється у вільному вигляді.

Такий підрозділ ВР 2-ї групи значною мірою умовний, оскільки одна й та сама ВР за різних умов може детонувати з утворенням різних продуктів, і в одному випадку може утворюватися вільний вуглець, а в іншому – його не буде.

Для ВР загальної формули  $C_aH_bO_cN_d$  умова належності до першої групи  $c \geq 2a + b / 2$ , де знак рівності відповідає КБ = 0. При вибуховому перетворенні ВР із позитивним кисневим балансом користуються правилом: весь вуглець окиснюється до  $CO_2$ , а водень – до  $H_2O$ , азот і надлишок кисню виділяються в елементарному вигляді. Для ВР з КБ = 0, вільний кисень у продуктах відсутній. Для ВР, що належать до першої групи, рівняння реакцій вибухового перетворення мають вигляд:



Умова належності ВР до другої групи 1-ї підгрупи  $a + b/2 < c < 2a + b/2$ . Рівняння вибухового перетворення має вигляд  $C_aH_bO_cN_d \rightarrow xCO + yCO_2 + zH_2 + uH_2O + mN_2$ .

Умова належності ВР до другої групи 2-ї підгрупи  $c \leq a + b/2$ . Рівняння вибухового перетворення має вигляд  $C_aH_bO_cN_d \rightarrow xCO + yH_2O + zC + uN_2$ . У разі знака рівності вільний вуглець відсутній.

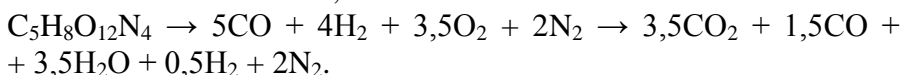
Як бачимо із цих рівнянь, найбільший об'єм газоподібних продуктів утворюється під час вибухового перетворення ВР із невеликим негативним кисневим балансом.

Для наближених розрахунків складу продуктів вибуху ВР із негативним кисневим балансом застосовуються методи Малляра – Ле-Шательє, Брінклі – Вільсона та Авакяна.

Для ВР, що належать до 1-ї підгрупи, застосовується метод Малляра – Ле-Шательє, за яким кисень, що міститься в молекулі ВР, спочатку окиснює вуглець до СО, а залишок кисню ділиться порівну між Н<sub>2</sub> і СО, окиснюючи їх відповідно до Н<sub>2</sub>О і СО<sub>2</sub>.

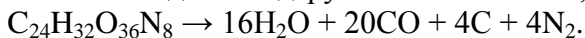
Приклад ТЕН С(СН<sub>2</sub>ОНО<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, брутто формула С<sub>5</sub>Н<sub>8</sub>О<sub>12</sub>Н<sub>4</sub>.  
Перевіряємо належність до 1-ї підгрупи:

$$5 + 8/2 < 12 < 2 \cdot 5 + 8/2, \quad 9 < 12 < 14.$$

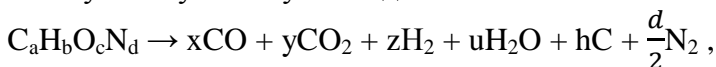


Для ВР, що належать до 2-ї підгрупи, застосовується метод Брінклі – Вільсона, за яким спочатку весь водень окиснюється до води, а потім решта кисню береться на окиснення вуглецю до СО, неокиснена частина вуглецю виділяється у вільному стані.

Приклад – нітроцелюлоза С<sub>24</sub>Н<sub>32</sub>О<sub>36</sub>Н<sub>8</sub>.  
Перевіряємо належність до 2-ї підгрупи:  $24 + 32/2 \geq 36$ ,  $40 > 36$ .



В основу розрахунку методом Авакяна покладене припущення, що ступінь окиснення водню до Н<sub>2</sub>О визначається коефіцієнтом К. Значення коефіцієнта К визначається величиною кисневого коефіцієнта α<sub>к</sub> і розраховується за формулою  $K = 0,32\alpha_k^{0,24}$ . Реакція вибухового перетворення записується у такому вигляді



$$u = K\frac{b}{2}, \quad z = (1 - K)\frac{b}{2}.$$

$$\text{Для ВР 1-ї підгрупи} \quad h = 0, \quad x = 1,4a - 0,7\left(c - \frac{b}{2}\right)K,$$

$$y = 0,7\left(c - \frac{b}{2}\right)K - 0,4a.$$

Для ВР 2-ї підгрупи  $x = c(1 - 2,32(K - 0,568))$ ,

$y = 1,16c(K - 0,586) - 0,5u$ ,  $h = a - (x + y)$ .

Приклад: ВР 1-ї підгрупи – ТЕН  $C_5H_8O_{12}N_4$ :

$C_5H_8O_{12}N_4 \rightarrow xCO + yCO_2 + zH_2 + uH_2O + 2N_2$ ,

$$\alpha_k = \frac{12}{2 \cdot 5 + \frac{8}{2}} \cdot 100 = 85,7\% , \quad K = 0,32 \cdot 85,7^{0,24} = 0,93 ,$$

$$u = 0,93 \cdot 8/2 = 3,72 , \quad z = (1 - 0,93) \cdot 8/2 = 0,28 ,$$

$$x = 1,4 \cdot 5 - 0,7 \cdot (12 - 8/2) \cdot 0,93 = 1,79 ,$$

$$y = 0,7 \cdot (12 - 8/2) \cdot 0,93 - 0,4 \cdot 5 = 3,21 .$$

$C_5H_8O_{12}N_4 \rightarrow 1,79CO + 3,21CO_2 + 0,28H_2 + 3,72H_2O + 2N_2$ .

Приклад: ВР 2-ї підгрупи – нітроцелюлоза  $C_{24}H_{32}O_{36}N_8$ :

$C_{24}H_{32}O_{36}N_8 \rightarrow xCO + yCO_2 + zH_2 + uH_2O + hC + 4N_2$ ,

$$\alpha_k = \frac{36}{2 \cdot 24 + \frac{32}{2}} \cdot 100 = 56,2\% , \quad K = 0,32 \cdot 56,2^{0,24} = 0,84 ,$$

$$u = 0,84 \cdot 32/2 = 13,44 , \quad z = (1 - 0,84) \cdot 32/2 = 2,56 ,$$

$$x = 24 \cdot (1 - 2,32(0,84 - 0,568)) = 8,85 ,$$

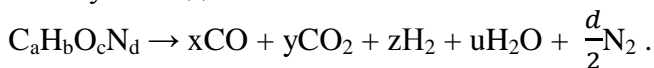
$$y = 1,16 \cdot 36 \cdot (0,84 - 0,586) - 0,5 \cdot 13,44 = 3,89 ,$$

$$h = 24 - (8,85 + 3,89) = 11,26 .$$

$C_{24}H_{32}O_{36}N_8 \rightarrow 8,85CO + 3,89CO_2 + 2,56H_2 + 13,44H_2O + 11,26C + 4N_2$ .

Більш точний метод розрахунку для ВР із негативним кисневим балансом припускає, що співвідношення між кількостями  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  і  $H_2O$  визначається рівновагою реакції водяного газу  $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ . Оскільки числа молів газів у правій та лівій частинах цього рівняння однакові, то ця рівновага не залежить від тиску, що значно полегшує розрахунки. Крім того, внаслідок малого теплового ефекту реакції водяного газу константа рівноваги відносно повільно зростає з підвищенням температури, що також спрощує розрахунки.

У загальному випадку рівняння реакції можна подати у такому вигляді:



Як уже зазначалося, поділ ВР із негативним кисневим балансом на підгрупи значною мірою умовний, тому утворення вільного вуглецю можна не враховувати. Порівнюємо числа атомів окремих елементів у правій і лівій частинах рівняння:

$$x + y = a, \text{ або } x = a - y;$$

$$c = x + 2y = u, \quad u = c - x - 2y = c - (a - y) - 2y = c - a - y;$$

$$\frac{1}{2} b = z + u, \quad z = \frac{1}{2} b - u = \frac{1}{2} b - c + a + y.$$

Із виразу константи рівноваги одержуємо

$$K_p = \frac{u \cdot x}{z \cdot y} = \frac{(c - a - y)(a - y)}{\left(\frac{1}{2}b - c + a + y\right)y}.$$

Для визначення чотирьох невідомих величин ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $u$ ) маємо систему із чотирьох рівнянь. Вони зводяться до квадратного рівняння відносно  $y$ :

$$(K_p - 1)y^2 + [K_p(\frac{1}{2}b - c + a) + c]y + a(a - c) = 0.$$

Обчисливши ( $y$ ) за цим рівнянням, визначаємо значення  $x$ ,  $u$ ,  $z$ . Фізичний зміст має розв'язок цього рівняння лише з додатним знаком.

Наприклад, складемо рівняння вибухового перетворення бітетрилу  $C_{14}H_8O_{16}N_{10}$ :



a    b    c    d

Невідомі ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $u$ ) пов'язані такими співвідношеннями:

$$x + y = a = 14; \quad z + u = b/2 = 4; \quad x + 2y + u = c = 16.$$

Беремо температуру вибуху  $T = 3\,800$  К. За довідковими даними [1] для цієї температури розраховуємо константу рівноваги реакції водяного газу. У довідковій таблиці є константи рівноваги за температур  $T = 3\,500$  К –  $\lg K_p = 0,894$ ,  $K_p = 10^{0,894} = 7,83$  та  $T = 4\,000$  К –  $\lg K_p = 0,920$ ,  $K_p = 10^{0,92} = 8,32$ . Складаємо пропорцію: зміні температури на  $4\,000 - 3\,500 = 500$  К відповідає зміна константи рівноваги  $8,32 - 7,83 = 0,49$ ;

$$500 - 0,49 \qquad x = \frac{200 \cdot 0,49}{500} = 0,19.$$

$$200 - x$$

Константа рівноваги при  $T = 3\ 800\ \text{K}$   $K_p = 8,32 - 0,19 = 8,13$ .

Складаємо квадратне рівняння:

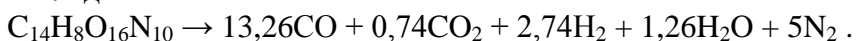
$$(8,13 - 1)y^2 + [8,13(4 - 16 + 14) + 16]y + 14(14 - 16) = 0,$$

$$7,13y^2 + 32,26y - 28 = 0,$$

$$y = \frac{-32,26 \pm \sqrt{32,26^2 + 4 \cdot 7,13 \cdot 28}}{2 \cdot 7,13} = \frac{-32,26 \pm 42,88}{14,26} = 0,74.$$

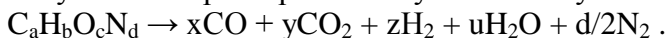
$$x = 14 - 0,74 = 13,26; \quad u = 16 - 13,26 - 2 \cdot 0,74 = 1,26;$$

$z = 4 - 1,26 = 2,74$ . Рівняння вибухового перетворення має вигляд



### 5.3 Об'єм продуктів вибуху

Газоподібні продукти вибуху є тим безпосереднім агентом, за допомогою якого енергія, що виділяється, перетворюється в роботу вибуху. Знання об'єму та складу газоподібних продуктів вибуху дозволяє розрахувати максимальну температуру, яка може бути досягнута під час вибуху. Запишемо реакцію вибухового перетворення ВР у загальному вигляді:



Об'єм газоподібних продуктів, л/кг, вибуху виражається формулою

$$V = \frac{\left(x + y + z + u + \frac{d}{2}\right) \cdot 22,4 \cdot 1\ 000}{M},$$

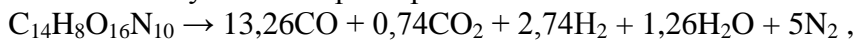
де  $M$  – молекулярна маса ВР.

Чим менша молекулярна вага газоподібних продуктів вибуху, тим більший об'єм продуктів вибуху. Відносно великий об'єм газів утворюють ВР, що містять багато водню, навіть якщо він під час вибуху окиснюється до води. Утворення під час вибуху твердих продуктів знижує об'єм газів. Тому для органічних ВР із сильно негативним кисневим балансом зменшення густини ВР призводить до збільшення об'єму газоподібних продуктів вибуху за рахунок зміщення рівноваги

реакції  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$  у бік  $\text{CO}$ , пов'язаного зі збільшенням об'єму.

Наприклад, розрахуємо об'єм газоподібних продуктів вибуху бітетрилу  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_{16}\text{N}_{10}$ .

Рівняння вибухового перетворення



$$V = \frac{(13,26+0,74+2,74+1,26+5) \cdot 22,4 \cdot 1\,000}{572} = 900,7 \text{ л/кг}.$$

#### **5.4 Експериментальне визначення складу та об'єму продуктів вибуху**

Для експериментального визначення складу та об'єму продуктів вибухового перетворення застосовують два прилади: манометричну бомбу, коли вивчають горіння ВР під великим тиском, і бомбу Біхеля для визначення продуктів детонації. Манометрична бомба та бомба Біхеля принципово нічим не відрізняються, лише манометрична бомба має малий об'єм, що не дозволяє здійснювати в ній детонацію ВР.

Бомба Біхеля (рис. 10) – це товстостінна сталева посудина із внутрішнім діаметром 20 см, об'ємом близько 20 л, із кришкою, що герметично закривається. У стінці бомби є електроізольований стрижень, до якого приєднують провідник електродетонатора. Інший провід приєднують до корпусу бомби. У центрі бомби підвішують заряд ВР масою 100 г у паперовій оболонці зі вставленим у нього електродетонатором. У бомбі є також вентиль для відбирання проб газу. Вибух електродетонатора спричиняє детонацію заряду досліджуваної ВР. Перед випробуванням із бомби через вентиль відкачують повітря, щоб воно не вступало в реакцію із продуктами вибуху і не змінювало їх складу. Після вибуху бомбу з продуктами вибуху, що містяться в ній, охолоджують до кімнатної температури, після чого вимірюють тиск у бомбі.

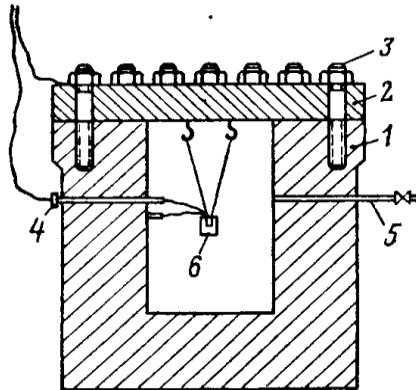


Рисунок 10 – Схема бомби Біхеля:

1 – корпус бомби; 2 – кришка; 3 – болти; 4 – електроізолюваний стрижень; 5 – вентиль; 6 – заряд ВР

Знаючи температуру бомби в момент вимірювання ( $T$ ), виміряний тиск продуктів вибуху ( $P$ ), об'єм бомби ( $V$ ) і тиск насиченої водяної пари за температури вимірювання ( $P_{H_2O}$ ), розраховують об'єм газів без води, утворений одним кілограмом

ВР, за формулою 
$$V_0 = \frac{V \cdot (P - P_{H_2O}) \cdot T \cdot 1000}{760 \cdot q}$$
,

де  $q$  – вага заряду ВР у грамах.

Через вентиль відбирають пробу газу, аналізують її методами газового аналізу й визначають вміст різних газів, що входять до складу продуктів вибуху. Кількість води, утвореної під час вибуху, встановлюють за різницею між об'ємом відібраного для аналізу газу і об'ємом проаналізованих продуктів вибуху. За даними газового аналізу складають рівняння вибухового перетворення ВР.

## 6 ТЕПЛОТА, TEMПЕРАТУРА Й ТИСК ПРОДУКТІВ ВИБУХУ

Механічну роботу вибуху виконують газоподібні продукти вибухового перетворення, що розширюються, нагріті до високої



температури за рахунок теплоти, виділеної під час цього перетворення. Величини теплоти вибуху, а також об'єму газів, що утворилися, дозволяє оцінити фугасну дію вибуху. Знання теплоти вибуху, з урахуванням густини ВР і швидкості детонації, дозволяє оцінити бризантну дію вибуху. Для кількісної характеристики металльної дії продуктів вибухового перетворення необхідно знати теплоту, температуру й тиск вибуху. Ці величини пов'язані між собою. Для розрахункового визначення температури й тиску продуктів вибухового перетворення необхідно знати теплоту вибуху.

### 6.1 Розрахунок теплоти вибуху

Теплотою вибуху називають кількість теплової енергії, виділеної при вибуховому перетворенні одного моля або одного кілограма ВР.

Теплоту вибухового перетворення розраховують на основі закону Гесса. Початковими даними є теплота утворення ВР і рівняння вибухового перетворення ВР. Введемо позначення:  $Q_{1-2}$  – теплота утворення ВР з елементів;  $Q_{2-3}$  – теплота вибухового перетворення;  $Q_{1-3}$  – теплота утворення продуктів вибуху з елементів. Тоді за законом Гесса  $Q_{1-2} + Q_{2-3} = Q_{1-3}$ , або  $Q_{2-3} = Q_{1-3} - Q_{1-2}$ .  $Q_{2-3}$  – це теплота вибуху при сталому тиску  $Q_p$ .

При детонації реакція вибухового перетворення встигає завершитися до того, як її продукти істотно розширяться. Тому теплоту вибуху обчислюють при сталому об'ємі  $Q_v$ .  $Q_v = Q_p + q$ , де  $q = 0,58N$ .  $N$  - кількість молів газоподібних продуктів вибуху  $N = x + y + z + u + d/2$ .

Наприклад, розрахуємо теплоту вибухового перетворення  $C_{14}H_8O_{16}N_{10}$ , теплота утворення  $Q_{1-2} = -27,48$  ккал/моль.

За довідковими даними [1] обчислюємо теплоту утворення продуктів вибуху  $Q(CO) = 26,88$  ккал/моль,  $Q(CO_2) = 94,51$  ккал/моль,  $Q(H_2O_{(r)}) = 57,78$  ккал/моль. Теплоту утворення окремих елементів за стандартних умов беруть такою, що дорівнює нулю, тому теплота утворення кисню й

азоту дорівнює нулю. Розраховуємо теплоту утворення продуктів вибуху з елементів:

$$Q_{1-3} = 13,26 \cdot 26,88 + 0,74 \cdot 94,51 + 1,26 \cdot 57,78 = 499,16 \text{ ккал/моль.}$$

$$Q_{2-3} = 499,16 + 27,48 = 526,64 \text{ ккал/моль, } Q_p = 526,64 \text{ ккал/моль.}$$

$$\text{Теплота вибуху при сталому об'ємі } Q_v = 526,64 + 0,58(13,26 + 0,74 + 2,74 + 1,26 + 5) = 539,98 \text{ ккал/моль.}$$

Існує також наближений метод розрахунку, або метод Авакяна, що дозволяє розрахувати теплоту вибуху, не вдаючись до написання рівняння вибухового розкладання. В основу цього методу покладене припущення, що сумарна теплота утворення продуктів вибуху – це функція кисневого коефіцієнта. Теплота вибуху ВР  $C_aH_bO_cN_d$  за цим методом визначається за формулами:

$$\text{для } \alpha_k \geq 100 \% \quad Q_v = K \cdot (94a + 28,7b) - Q_{BB} \text{ ккал/моль,}$$

$$\text{для } \alpha_k < 100 \% \quad Q_v = K \cdot (47a + 5,25b) - Q_{BB} \text{ ккал/моль,}$$

де  $Q_{ВР}$  — теплота утворення ВР;  $K = 0,32\alpha_k^{0,24}$  – коефіцієнт.

Для прикладу розраховуємо теплоту вибуху бітетрилу:

$$C_{14}H_8O_{16}N_{10}, Q_{ВР} = -27,48 \text{ ккал/моль,}$$

$$\alpha_k = \frac{16}{2 \cdot 14 + 8/2} 100 = 50 \% , \quad K = 0,32 \cdot 50^{0,24} = 0,82.$$

$$Q_v = 0,82 \cdot (47 \cdot 16 + 5,25 \cdot 8) + 27,48 = 678,56 \text{ ккал/моль.}$$

## 6.2 Розрахунок температури вибуху

Температурою вибуху називають максимальну температуру, якої досягають під час вибуху продукти розкладання ВР. Дослідне визначення температури вибуху дуже ускладнене великими абсолютними значеннями температури (до 5 000 °С) і короткочасністю її дії. Тому основним методом визначення температури вибуху є розрахунковий. Температура вибуху дорівнює відношенню теплоти вибуху  $Q_v$  до теплоємності продуктів вибуху  $c_v$   $T = Q_v/c_v$ . Однак теплоємність сама залежить від температури, і ця залежність не є лінійною функцією. Зведення значень теплоємностей зроблене Льюїсом і

Ельбе і подане у вигляді таблиць. У цих таблицях наведені не самі теплоємності, а відповідні їм зміни внутрішньої енергії газів у певному інтервалі температур. Користуючись цими таблицями, можна розрахувати температуру вибуху.

Для розрахунку температури вибуху беруть певні значення температури і підраховують зміну внутрішньої енергії всіх продуктів вибуху [1] під час їх нагрівання від початкової температури (291 К) до температури вибуху, що була задана. Якщо підрахована сума зміни внутрішньої енергії збігається з теплотою вибуху, то температура, для якої був проведений розрахунок, відповідає температурі вибуху. Якщо цього немає, то повторюють розрахунок, задаючи інше значення температури вибуху.

Наприклад, розрахуємо температуру вибуху бітетрилу  $C_{14}H_8O_{16}N_{10}$ .

При складанні рівняння вибухового перетворення ми брали температуру  $T = 3\ 800\ K$ . Тому розрахуємо зміну внутрішньої енергії всіх продуктів вибуху за цієї температури.

	$T = 3\ 800\ K$
перетворення ми брали температуру $T = 3\ 800\ K$ . Тому розрахуємо зміну внутрішньої енергії всіх продуктів вибуху за цієї температури.	CO $13,26 \cdot 22,599$
	CO <sub>2</sub> $0,74 \cdot 41,947$
	H <sub>2</sub> $2,74 \cdot 21,402$
	H <sub>2</sub> O $1,26 \cdot 33,387$
	N <sub>2</sub> <u><math>5 \cdot 22,387</math></u>
Зміна внутрішньої енергії за цієї температури більша, ніж теплота вибуху: $\Delta E_1 - Q_v = 543,35 - 539,98 = 3,37$ ккал/моль.	$\Delta E_1 = 543,35$ ккал/моль

Тому беремо температуру вибуху  $T = 3\ 600\ K$ , оскільки в довіднику зміна внутрішньої енергії наводиться через 200 К.

Розрахуємо зміну внутрішньої енергії за  $T = 3\ 600\ K$ . Зміна внутрішньої енергії менша, ніж теплота вибуху:

	$T = 3\ 600\ K$
за $T = 3\ 600\ K$ . Зміна внутрішньої енергії менша, ніж теплота вибуху:	CO $13,26 \cdot 21,199$
$Q_v - \Delta E_2 = 539,35 - 509,11 =$	CO <sub>2</sub> $0,74 \cdot 39,294$
$= 30,87$ ккал/моль. Зміна внутрішньої енергії за зміни температури на 200 К становить $\Delta E_1 - \Delta E_2 = 543,35 - 509,11 =$	H <sub>2</sub> $2,74 \cdot 19,987$
$= 34,24$ ккал/моль.	H <sub>2</sub> O $1,26 \cdot 31,114$
	N <sub>2</sub> <u><math>5 \cdot 20,993</math></u>
	$\Delta E_2 = 509,11$ ккал/моль

Вважаємо наближено, що за малих змін температури (200 К) зміна внутрішньої енергії прямо пропорційна зміні температури.

Отже, одній кілокалорії відповідає зміна температури на  $\frac{200}{34,24} = 5,84$  К. Так, 3,37 ккал/моль відповідає зміні температури на  $5,84 \cdot 3,37 \approx 20$  К. Тому температура вибуху  $3\ 800 - 20 = 3\ 780$  К.

Існує також наближений метод розрахунку температури вибуху. Теплота вибуху при сталому тиску визначається за формулою  $Q_v = c_v T$  кал/моль. Теплоємність  $c_v$  є функцією температури  $T$ :  $c_v = a + bT$ . Тоді теплота вибуху визначається виразом  $Q_v = (a + bT) \cdot T$  кал/моль. Звідси одержуємо квадратне рівняння  $bT^2 + aT - Q_v = 0$ , розв'язуючи яке, обчислюємо температуру вибуху  $T = \frac{-a \pm \sqrt{a^2 + 4bQ_v}}{2b}$ ,  $^{\circ}\text{C}$ . Значення теплоємності продуктів вибуху можна визначити за такими виразами:

для двохатомних газів ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ )  $c_v = 4,8 + 4,5 \cdot 10^{-4}T$ ,

для  $\text{H}_2\text{O}$   $c_v = 4,0 + 21,5 \cdot 10^{-4}T$ ,

для  $\text{CO}_2$   $c_v = 9,0 + 5,8 \cdot 10^{-4}T$ ,

для твердих продуктів  $\text{C}$   $c_v = 6,4$ .

Наприклад, розрахуємо температуру вибуху бітетрилу:

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_{16}\text{N}_{10} \rightarrow 13,26\text{CO} + 0,74\text{CO}_2 + 2,74\text{H}_2 + 1,26\text{H}_2\text{O} + 5\text{N}_2$ ,  
теплота вибуху  $Q_v = 539,98$  ккал/моль = 539 980 кал/моль.

Розраховуємо теплоємності продуктів вибуху:

$\text{CO}$   $c_v = 13,26 (4,8 + 4,5 \cdot 10^{-4}T) = 63,65 + 0,00597T$ ,

$\text{CO}_2$   $c_v = 0,74 (9,0 + 5,8 \cdot 10^{-4}T) = 6,66 + 0,00043T$ ,

$\text{H}_2$   $c_v = 2,74 (4,8 + 4,5 \cdot 10^{-4}T) = 13,15 + 0,00123T$ ,

$\text{H}_2\text{O}$   $c_v = 1,26 (4,0 + 21,5 \cdot 10^{-4}T) = 5,04 + 0,00271T$ ,

$\text{N}_2$   $c_v = 5 (4,8 + 4,5 \cdot 10^{-4}T) = 24 + 0,00225T$ .

Розраховуємо сумарну теплоємність  $c_v = 112,5 + 0,01259T$ .

Складаємо квадратне рівняння:

$0,01259T^2 + 112,5T - 539\ 980 = 0$ . Розв'язуючи це рівняння, знаходимо температуру вибуху

$$T = \frac{-112,5 \pm \sqrt{112,5^2 + 4 \cdot 0,01259 \cdot 539\ 980}}{2 \cdot 0,01259} = 3\ 460\ ^{\circ}\text{C},$$

$$T = 3\ 460 + 273 = 3\ 733\ \text{K}.$$

### 6.3 Розрахунок тиску вибухового перетворення

Необхідно розрізнити два істотно відмітні поняття «тиск горіння» і «тиск детонації». Тиском горіння називають тиск, створений продуктами горіння ВР у частково або повністю замкненій оболонці. Цей тиск рівномірно діє в усіх напрямках. Максимальний для даного ВР тиск горіння досягається, коли горіння відбувається в замкненому об'ємі. Тиск детонації – це спрямований стрибок тиску у фронті детонаційної хвилі. Величина стрибка у розвиненій реакції не залежить від наявності оболонки.

Уявімо собі дві однакових відкриті посудини, наповнені наполовину однією й тією самою ВР. Порушимо горіння в першій посудині. Оскільки посудина відкрита, газоподібні продукти горіння будуть видалятися, і посудина залишиться цілою. У другій посудині порушимо детонацію ВР. Та частина посудини, що перебувала в безпосередньому контакті з ВР, буде роздрібненою, а верхня частина, на яку не діяв безпосередньо тиск детонації, залишиться цілою. При повторенні випробування в замкнених посудинах обидві посудини будуть розірвані, але під час горіння дроблення стінок буде рівномірним, а при детонації сильніше буде роздрібнена частина стінок посудини, що торкалася ВР.

Розрахунок тиску детонації було розглянуто вище в розділі 4.4. Тиск продуктів горіння ВР розраховують за формулою

Нобля і Абеля  $P = \frac{nRT}{V - \alpha - \alpha k}$ , де  $n$  – число молів газоподібних

продуктів вибухового перетворення 1 кг ВР, розраховане за

формулою  $n = \frac{1000}{M}(n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{H_2O} + n_{N_2})$ ;  $R$  –

універсальна газова стала;  $T$  – температура вибуху;  $V$  – об'єм газоподібних продуктів вибуху 1 кг ВР перед початком їх розширення за заданою густиною заряду ВР:  $V = 1/\rho$ , де  $\rho$  – густина ВР, кг/м<sup>3</sup>;  $\alpha$  – коволюм – частина об'єму газу, що становить суму сфер дії молекулярних сил і не доступна для

руху молекул (власний об'єм молекул). Коволном розраховують за наближеною формулою:

$\alpha = 0,001V_0$ , де  $V_0$  – об'єм продуктів вибуху;  $\alpha_k$  – об'єм, що займають конденсовані продукти вибуху.

Наприклад, розрахуємо тиск продуктів вибухового перетворення 1 кг бітетрилу  $C_{14}H_8O_{16}N_{10}$  :  $V_0 = 900,7$  л/кг,  $T_{\text{виб}} = 3\,789$  К,  $\rho = 0,8$  г/см<sup>3</sup>.

Розрахуємо об'єм газоподібних продуктів вибуху 1 кг ВР перед початком їх розширення за заданою густиною заряду ВР.

Перетворюємо одиниці густини з г/см<sup>3</sup> у кг/м<sup>3</sup>:

$$\rho = 0,8 \text{ г/см}^3 = 800 \text{ кг/м}^3; V = 1/\rho = 1/800 = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Розрахуємо число молів газоподібних продуктів вибухового перетворення 1 кг ВР:

$$n = \frac{1\,000}{M}(n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{H_2O} + n_{N_2}) = 1\,000/572 \cdot (13,26 + 0,74 + 2,74 + 1,26 + 5) = 40,2 \text{ моль.}$$

Розрахуємо ковалюм: перетворюємо одиниці об'єму з літрів у м<sup>3</sup>:  $V_0 = 900,7$  л/кг  $\approx 0,9$  м<sup>3</sup>/кг,  $\alpha = 0,001V_0 = 0,001 \cdot 0,9 = 0,9 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг.

Об'єм, що займають конденсовані продукти вибуху,  $\alpha_k = 0$ , оскільки серед продуктів вибуху бітетрилу немає конденсованих продуктів. Тиск продуктів вибуху бітетрилу:

$$P = 40,2 \cdot 8,31 \cdot 3\,780 / (1,25 \cdot 10^{-3} - 0,9 \cdot 10^{-3}) = 3\,607\,869\,600 \text{ Па} \approx 3\,607 \text{ МПа.}$$

## 7 ЗБУДЖЕННЯ ГОРІННЯ І ДЕТОНАЦІЇ ВР

Наявність вибухових властивостей у тієї чи іншої речовини визначає лише потенційну можливість вибуху. Для того щоб стався вибух, необхідно спричинити вплив на ВР, здатний викликати вибух. Такий вплив називається початковим імпульсом. Досвід показує, що для порушення вибуху одних ВР достатньо слабого впливу, для інших ВР потрібен більш сильний вплив. Таким чином, різні ВР мають різну чутливістю до зовнішніх впливів.

Чутливість – це здатність ВР реагувати на зовнішній вплив виникненням горіння або вибуху. Чутливість ВР характеризують мінімальною величиною початкового імпульсу, необхідного для збудження вибухового перетворення. Чутливість даної ВР до початкового імпульсу певного виду не є сталою, а залежить від умов, за яких діє імпульс, і від характеристик заряду. Наприклад, у разі удару вона залежить від товщини заряду, розмірів частинок, агрегатного стану ВР та інших.

Чутливість ВР, особливо до механічних і теплових впливів, є однією з основних характеристик, що визначають можливість її технічного застосування. Відомо багато ВР, що мають високі показники вибухової дії, але одночасно і дуже велику чутливість, яка виключає їх застосування в техніці. У процесі виробництва, перевезення і застосування ВР піддаються поштовхам та ударам і за великої чутливості це може призвести до вибуху. Під час виробництва ВР і виробів із них часто доводиться нагрівати ВР. Якщо при цьому не виключена можливість місцевих перегрівань і ВР має велику чутливість до тепла, то може статися займання. Виникле горіння може перейти у вибух. Тому як основні ВР, що виготовляються і застосовуються у великих кількостях у промисловості та військовій техніці, використовують такі речовини, які мають відносно низьку чутливість до тепла й удару. Мала чутливість, наприклад бризантних ВР, не є перешкодою до порушення вибуху під час їх застосування, коли детонацію викликають за допомогою капсуля-детонатора. Оскільки капсуль-детонатор може бути введений у ВР лише навмисно, то здатність бризантних ВР вибухати від цього імпульсу не створює небезпеки випадкового вибуху. Ті механічні дії, яким ВР може піддаватися за звичайних умов виробництва та застосування, значно слабкіші, ніж дія капсуля-детонатора.

Якщо чутливість ВР не повинна бути занадто великою через небезпеку їх виробництва і застосування, то вона не повинна бути і занадто малою. За реальних умов можливі зміни у ВР, що

супроводжуються зниженням їх чутливості (зволоження, злежування, старіння). Необхідно, щоб ВР мала запас чутливості і вибухала від звичайного для неї імпульсу навіть за цих несприятливих умов.

Для окремих видів застосування буває необхідно знижувати (флегматизувати) або підвищувати (сенсibiliзувати) чутливість ВР. Наприклад, для бронебійних снарядів тротил флегматизують домішкою парафіну або воску. До певних ударних складів уводять порошок скла для підвищення чутливості до удару.

Можливість виникнення вибухового перетворення внаслідок дії на ВР того чи іншого початкового імпульсу залежить від загальної кількості енергії, переданої речовині, та від її концентрації в деякому об'ємі. Чим більша концентрація енергії і відповідно швидкість, викликані нею реакції, тим менші мінімальні розміри вогнища реакції, що призводить до виникнення вибуху, і тим менша може бути загальна енергія початкового імпульсу.

## 7.1 Види початкового імпульсу

Для збудження вибуху можна застосовувати різноманітні впливи: тепловий, механічний, електричний, хімічний, вибуховий. Якщо ці початкові імпульси характеризувати за їх енергією, то виявляється, що між величинами енергії в різних формах не спостерігається відповідності щодо здатності викликати вибух. ВР вибірково чутливі до окремих видів впливу. Це пояснюється тим, що здатність сприймати енергію в даній її формі неоднакова у різних ВР залежно від їх фізичних властивостей та умов, за яких здійснюється вплив. Істотно також, як розподіляється поглинена енергія. Для збудження вибуху не вигідний її рівномірний розподіл.

При ударі розвиток викликані ним реакції відбувається під тиском, що сприяє виникненню горіння і вибуху. Під час нагрівання більш сприятливі умови для розвитку хімічного



самоприскорення реакції, оскільки нагрівання більш тривале, ніж дія удару. Про відсутність відповідності між чутливістю до удару й нагрівання свідчить той факт, що температури спалаху ВР різняться не більше ніж удвічі, а за енергією удару, викликаною вибухом, ті самі ВР розрізняються приблизно в 90 разів. Це пояснюється відмінністю умов виникнення вибуху під час повільного нагрівання та удару. Однак вибірковість чутливості не є абсолютною і не дає підстав зробити висновок про принципову відмінність у механізмі збудження вибуху за різних впливів.

Різні види початкового імпульсу відрізняються тим, яку форму хімічного перетворення ВР вони викликають. Займання завжди спочатку викликає горіння ВР стійке або нестійке, що переходить у детонацію. Капсуль-детонатор викликає детонацію. До детонації в кінцевому підсумку призводить і дія удару.

Основними видами початкового імпульсу є:

- 1) тепловий імпульс (розігрівання і підпалювання);
- 2) механічний імпульс (удар, наколювання, тертя);
- 3) вибуховий, або детонаційний імпульс;
- 4) струс снаряда під час пострілу та удару об перешкоду;
- 5) дія на ВР іонів, електронів, нейтронів та ультразвуку.

## 7.2 Займистість ВР

Розглянемо зміну товщини прогрітого шару ВР при її запалюванні залежно від інтенсивності нагрівання. Якщо до поверхні АВ (рис. 11) леткої ВР піднести полум'я, то її температура буде швидко підвищуватися й швидко досягне температури кипіння ( $T_K$ ), унаслідок чого утворюються пари. Подальше нагрівання призведе до займання парів. Від горіння парів почнеться горіння ВР. Однак не за всіх умов займання парів достатнє для того, щоб ВР загорілася після видалення полум'я, що підпалює. Температура поверхневого шару ВР після

видалення зовнішнього полум'я визначатиметься сполученням тепла від займистих парів і тепловідведенням углиб речовини. Теплонадходження при даному тиску залишається сталим, а тепловідвід визначається розподілом температури поблизу поверхні ВР.

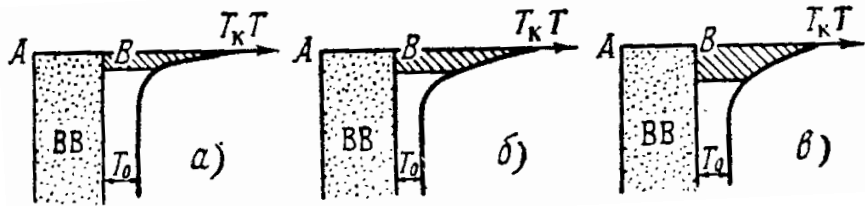


Рисунок 11 – Зміна товщини прогрітого шару ВР при її займанні

Якщо нагрівання ВР відбувається дуже швидко (рис. 11 а), то крива температури спадає вглиб речовини круто, й речовина не встигає прогрітися на достатню глибину, і тепловідведення буде більшим за теплонадходження. Поверхня (АВ) охолоджуватиметься, і горіння ВР від займистих парів не виникне.

Якщо нагрівання ВР відбувається повільніше (рис.11 б), то до моменту досягнення на його поверхні температури кипіння, речовина встигне прогрітися на достатню глибину. Крива зміни температури стане більш пологою, і тепловідведення буде якраз дорівнювати теплонадходженню. Таким чином, якщо нагрівання ВР відбувається з тією самою швидкістю, з якою воно проходить при стаціонарному горінні, то займання відразу призводить до стійкого горіння з нормальною для даних умов швидкістю.

У разі коли нагрівання поверхні відбувається ще повільніше (рис. 11 в), то до моменту досягнення на його поверхні температури кипіння речовина прогрівається на глибину, що перевищує необхідну, для виникнення стаціонарного горіння. У цьому разі тепловідведення углиб ВР буде меншим, теплонадходження залишиться колишнім, і горіння відповідно

відбуватиметься швидше. За рахунок цього крива зміни температури у ВР стане крутішою і набере форми, що відповідає стаціонарному горінню. Швидкість горіння зменшиться до її стаціонарного значення.

Умовою нормального займання є утворення зовнішнім джерелом тепла прогрітого шару ВР, достатнього для виникнення горіння. Мірою займистості ВР може служити запас тепла ( $Q$ ), який потрібно передати ВР для створення такого прогрітого шару. Чим менший цей запас тепла, тим легше запалюється ВР, і тим більша його займистість. Запас тепла

розраховують за рівнянням  $Q = \frac{\eta}{u} (T_k - T_0)$ , де  $\eta$  – теплопровідність ВР;  $u$  – швидкість горіння;  $T_k$  і  $T_0$  – відповідно температура кипіння і початкова температура ВР. Як бачимо з цього рівняння, чим менша теплопровідність ВР і більша швидкість горіння, тим менший запас тепла і більша займистість ВР. Для однієї й тієї самої ВР в порошкоподібному стані теплопровідність і швидкість горіння змінюються залежно від густини. Зі зменшенням густини теплопровідність зменшується, а швидкість горіння збільшується. Тому чим менша густина даної ВР, тим вища її займистість. Формула для запасу тепла показує, що займистість залежить від початкової температури ВР, і з її збільшенням необхідний запас тепла зменшується.

За характеристику займистості не можна брати температуру спалаху ВР. Ця температура не є сталою і дещо відрізняється від температури кипіння ВР. Наприклад, займистість чорного пороху ( $u \approx 1$  см/с), що швидко горить, значно більша, ніж нітрогліцеринового ( $u \approx 0,1$  см/с), хоча температура спалаху чорного пороху ( $\approx 300$  °С) значно вища, ніж нітрогліцеринового ( $\approx 200$  °С).

### **7.3 Збудження вибухового перетворення механічним імпульсом**

Процес збудження вибуху механічним імпульсом значно складніший, ніж тепловим. Теорією, що пояснює збудження вибуху під час удару й тертя, є теорія місцевих розігрівів, що виникають у ВР при цих впливах. Якщо розміри вогнища розігрівання та досягнута в ньому температура досить великі, то відбувається займання ВР. Горіння, що виникло, може перейти у вибух.

Основними механізмами виникнення вогнищ розігрівання є:

- 1) тертя між частинками або шарами ВР при зміщенні їх один відносно одного, викликаному нормальним або ковзним ударом;
- 2) тертя між металевими чи іншими твердими поверхнями, між якими розміщений тонкий шар ВР. Розігрівання металу, зумовлене цим тертям, викликає розігрівання у ВР;
- 3) тертя між твердими й тугоплавкими частинками, якщо вони наявні у ВР, при зміщенні їх одна стосовно одної, викликаному нормальним або ковзним ударом;
- 4) стиснення пухирців газів або пари, що містяться у ВР, при ударному стисненні цієї ВР.

#### **7.3.1 Виникнення вогнищ розігрівання за рахунок тертя між частинками або шарами ВР під час її течії**

Теорія виникнення вогнищ розігрівання за рахунок тертя між частинками або шарами ВР під час її течії була запропонована Н. А. Холево.

Збудження вибуху ударом по тонкому шару ВР, укладеному між плоскими поверхнями ковадла й ударника, містить декілька стадій. Першою стадією є стиснення ВР. Якщо стиснення досить велике й ВР є куди текти, то настає її течія. Швидкість течії різних прошарків стиснуваного заряду ВР різна. Шари

речовини, прилеглі до ковадла й ударника, не рухаються. Найшвидше рухається найбільш віддалений від них середній прошарок. Унаслідок відмінності у швидкості течії між шарами ВР виникає тертя і відповідно – розігрівання.

Розглянемо випробування чутливості ВР до удару на копрі падаючим вантажем у приладах різної конструкції. Розрізняють прилади 1 і 2 за Холево (рис. 12).

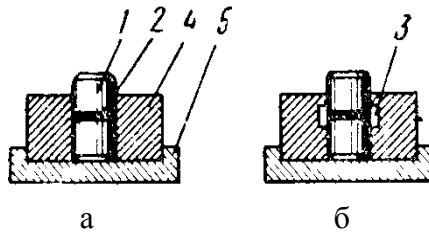


Рисунок 12 – Прилади для визначення чутливості ВР до удару падаючим вантажем за Холево:

а – прилад 1; б – прилад 2; 1 – сталеві ролики;  
2 – ВР; 3 – канавка; 4 – напрямна обойма; 5 – піддон

Прилад 1 складається із двох сталевих роликів діаметром 10 мм, між якими міститься наважка ВР, що випробовується. Сталеві ролики містяться в напрямній обоймі й усе це встановлюється на піддон. Прилад 2 відрізняється від приладу 1 наявністю в напрямній обоймі канавки на рівні стику торців обох роликів, що полегшує витікання ВР під час удару. На ці прилади з певної висоти скидають вантаж певної маси й визначають відсоток спрацьовування від загальної кількості випробувань, так звану частість вибухів. У приладі 1 ВР може витікати лише в зазори між роликами й напрямною обоймою. Але оскільки ці зазори дуже малі, то можливість витікання ВР у приладі 1 набагато менша, ніж у приладі 2.

Якщо випробовувати текучу ВР у приладі 2, то вона витікатиме в канавку. Коефіцієнт внутрішнього тертя не буде зростати, оскільки під час течії не виникне високого тиску. Внаслідок цього, хоча швидкість витікання і буде великою, розігрівання буде незначним. Якщо ж цю ВР випробовувати в

приладі 1, то вузькі зазори між роликками та обоймою обмежуватимуть течією речовини. Під час удару у ВР виникне великий тиск, коефіцієнт внутрішнього тертя підвищиться та, хоча швидкість витікання буде меншою, розігрів буде більшим, ніж у приладі 2, і відповідно частість вибухів буде більшою.

Якщо випробовувати в приладі 2 важкотекучу ВР, то вона витікатиме в канавку, а оскільки коефіцієнт внутрішнього тертя великий, то і розігрів, а отже, й частість вибухів будуть великими. Якщо цю ВР випробовувати в приладі 1, то вона не тектиме, а без течії не буде розігрівання, а, отже, й вибухів.

Існують також ВР, що практично не мають текучості. Вони не течуть не лише в приладі 1, а й у приладі 2. Так поводить себе азид свинцю. Відсутність вибухів як у приладі 1, так і в приладі 2 при випробуванні азиду свинцю обумовлена саме його низькою текучістю. Якщо ж до азиду свинцю додати у невеликій кількості (до 3 %) парафіну, то при випробуваннях за тих самих умов частість вибухів значно зростає, особливо в приладі 2. Цей результат, здавалося б, суперечить досвіду промисловості. У техніці для зниження чутливості до механічних впливів, широко використовують парафін і подібні до нього речовини, що покривають кристали ВР інертною плівкою і пом'якшують тертя між ними. Однак удари, яким піддаються ВР у практичних умовах, не є нормальними, тобто прямими, а більшою мірою ковзними. При ковзному ударі зсув частинок ВР одна щодо одної виникає примусово і не обмежується текучістю ВР. При ковзному ударі парафін, обволікаючи частинки ВР, зменшує коефіцієнт внутрішнього тертя й утруднює виникнення місцевого розігрівання при зміщенні частинок. Таким чином, наявність парафіну підвищує частість вибухів під час удару на копрі (нормальний удар), але призводить до істотного зменшення частоті вибухів за умов тертя (ковзний удар).

Домішки невеликих кількостей твердих частинок тугоплавких мінеральних речовин збільшують частість вибухів багатьох ВР при їх випробуванні на копрі. Однак якщо ці домішки вводити в тонкоподрібненому вигляді й у великих

кількостях так, щоб текучість речовини сильно зменшувалася, то частість вибухів зменшуватиметься, причому в різному ступені для різних ВР.

Дія місцевого розігрівання, що виникає внаслідок тертя між частинками ВР, найбільш близько відповідає умовам займання ВР короткочасним нагріванням. Тому тиск у ВР, досягнутий під час удару, тривалість його існування і швидкість зниження дуже впливають. Вони визначають, чи призведе місцеве розігрівання до займання ВР, спричинить це займання горіння і чи перейде горіння у вибух. Якщо тиск, створений ударом, короткочасний і знижується дуже швидко, то виникле горіння може згаснути. Запас тепла в прогрітому шарі, достатній для горіння при високому тиску, може виявитися недостатнім для того, щоб горіння тривало при низькому тиску. Таке явище спостерігається під час випробувань ВР на копрі. Іноді горіння, що виникло під час удару, загасає і не поширюється на всю ВР. Таким чином, тиск чинить потрібну дію на виникнення вибуху при ударі. Він викликає течію речовини, змінює коефіцієнт внутрішнього тертя і впливає на хід вогнища хімічної реакції, що виник при течії.

Під час удару по ВР в умовах випробування лише невелика частина енергії удару поглинається самою ВР. Причому частина поглиненої енергії удару сильно залежить від фізичних властивостей речовини. Крім поглиненої енергії, істотне значення мають швидкість її поглинання і розподіл у ВР. Чим швидше поглинається енергія удару і чим менш рівномірно вона розподіляється, чим більшою буде її локальна концентрація, тим легше виникне вибух.

### **7.3.2 Виникнення місцевого розігрівання під час тертя між твердими поверхнями або частинками**

Під час тертя між металевими поверхнями виникають локальні місцеві короткочасні, але сильні розігріві. Якщо між поверхнями, що труться, знаходиться ВР, то її вибух, що

виникає під час тертя металевих або твердих поверхонь, обумовлений саме такими розігріваними.

Невеликі кількості деяких твердих домішок можуть сильно підвищувати чутливість до удару. Виникнення вогнищ розігріву під час тертя чужорідних твердих частинок, що містяться у ВР, може відбуватися як при ковзному, так і при нормальному ударі, коли він викликає течію ВР, що містить тверді домішки. Основними властивостями твердих частинок, що визначають їх сенсibiliзувальну дію, є температура плавлення і теплопровідність, але не твердість. Частинки речовин, що мають температуру плавлення нижче 400 °С, не підвищують чутливості бризантних ВР до удару й тертя. Істотним чинником є також теплопровідність тугоплавких частинок. Чим вища теплопровідність, тим менша сенсibiliзувальна дія. Наприклад, саме високою теплопровідністю пояснюється відносно слабка сенсibiliзувальна дія кухонної солі, хоча її температура плавлення 804 °С.

### **7.3.3 Виникнення вогнищ розігрівання під час швидкого стискування пухирців газу або пари, що містяться у ВР**

Стиснення і розігрівання пухирців повітря або іншого газу під час удару може бути основною причиною появи вогнищ розігріву, особливо рідких ВР. Роль газових пухирців під час удару пояснюється тим, що внаслідок більшого коефіцієнта стискування газів при їх стисненні досягається набагато вища температура, ніж у конденсованій фазі. Тому газові включення і є осередками виникнення горіння ВР, що переходить в умовах високого тиску під час удару у вибух.

Якщо рідку ВР повністю звільнити від включень газів або пари, то розігріву під час удару можуть виникати внаслідок швидкої її течії між поверхнями, що співударяються. Проте в цьому разі потрібна у багато разів більша енергія удару, ніж для вибуху рідини, що містить газові пухирці. Таким чином, перехід ВР у рідкий стан може приводити до дуже великого збільшення



чутливості через можливість збудження вибуху стисканням газових пухирців.

#### **7.4 Виникнення вибуху заряду в корпусі снаряда від струсу під час пострілу або від удару об перешкоду**

Розривний заряд артилерійського снаряда повинен мати певну стійкість до струсів під час пострілу і під час удару об перешкоду. Якщо під час пострілу відбувається швидке зміщення і тертя заряду щодо корпусу або частин заряду один щодо одного, то при цьому можуть виникнути місцеві розігриви, запалення і вибух.

Дефекти заряду, що сприяють його деформації під час пострілу, і можуть призвести до передчасних розривів:

- 1) нерівномірність щільності розривного заряду;
- 2) наявність у ньому порожнеч і тріщин;
- 3) наявність ділянок крупнокристалічної будови;
- 4) наявність зазору між дном корпусу снаряда і розривним зарядом.

Цей зазор зазвичай утворюється у снарядів, що наповнюються заливкою через голівку, внаслідок зменшення розмірів заряду під час його охолодження. Зазор робить можливим зміщення заряду під час пострілу. Вибух також може виникнути внаслідок швидкого стиснення повітря, що знаходиться в зазорі.

#### **7.5 Дія вибухового імпульсу на ВР**

Вибух заряду ВР може бути збуджений вибухом іншого заряду. Коли заряди знаходяться на деякій відстані один від одного, це явище має назву передачі детонації на відстань. Заряд, що вибухає першим, називається активним, або ініціювальним, зарядом. Заряд, що вибухає під впливом вибуху активного заряду, називається пасивним, або ініційованим, зарядом.

При збудженні вибуху можливі такі випадки:

- 1) ініціатор недостатній для збудження детонації пасивного заряду;
- 2) ініціатор викличе на короткій ділянці детонацію пасивного заряду, що далі сповільнюється, а потім згасає. Таке явище називається неповною детонацією;
- 3) ініціатор викличе стійку детонацію пасивного заряду.

За міру ініціювальної дії, тобто здатності даної ВР викликати вибух інших ВР, беруть величину мінімальної кількості активного заряду, що має назву граничного заряду, необхідну для збудження вибуху іншої ВР за певних умов.

Здатність викликати вибух обумовлена переважно ударом, який продукти вибуху активного заряду наносять по пасивному заряду, тобто величиною тиску і швидкістю його наростання. Оскільки сила і різкість удару визначаються насамперед швидкістю поширення процесу, то ВР, що має найкоротшу ділянку переддетонаційного горіння, за інших рівних умов буде краще викликати вибух інших ВР. Іншими словами, граничний заряд цієї ВР буде меншим, ніж інших ВР.

У техніці вибуховий імпульс здійснюють головним чином за допомогою капсуля-детонатора, який є основним засобом збудження вибуху бризантних ВР. При вибуху капсуля-детонатора надзвичайно швидко утворюються гази, що мають дуже високу температуру й тиск. Ці гази роблять різкий удар по ВР, в яку введений капсуль-детонатор. Такий удар і є основним чинником, що обумовлює збудження вибуху. Температура газів має значення лише тоді, коли з нею пов'язаний тиск, що досягається. Тому при виборі ВР для спорядження капсулів-детонаторів зазвичай орієнтуються на високобризантні ВР із великою швидкістю детонації і густиною, що створюють під час вибуху різке і велике підвищення тиску.

### **7.5.1 Фактори, що впливають на чутливість до дії вибухового імпульсу на ВР**

Величина граничного заряду залежить від матеріалу, розміру та форми оболонки, в яку запресована ініціувальна ВР, від густини активного і пасивного зарядів, від величини кристалів обох ВР.

Відстань, на яку передається детонація, залежить від:

- 1) бризантності, величини, розміщення та форми активного заряду. Більш бризантні ВР передають детонацію на більші відстані, ніж менш бризантні. Щільно спресована ВР передає детонацію далі, ніж менш щільна. У напрямку поширення детонації дія більша, ніж у зворотному або бічному. Дальність передачі детонації зростає зі збільшенням ваги активного заряду;
- 2) чутливості до детонації і густини пасивного заряду. ВР більш чутливі до детонації детонують при більшій відстані від активного заряду, ніж менш чутливі. При збільшенні густини пасивного заряду дальність передачі детонації зменшується;
- 3) спільної оболонки. Дальність передачі детонації збільшується при включенні зарядів у спільну оболонку, наприклад у трубу;
- 4) характеру середовища, що розділяє заряди. Далі всього детонація передається через повітря, гірше – через воду, ще гірше – через глину і гірше за все – через сталь і порошкоподібне середовище, наприклад пісок.

### **7.6 Фізичні та хімічні фактори, що впливають на чутливість ВР**

При збільшенні тиску пресування порошкоподібної ВР, і відповідно її щільності, чутливість до удару й детонації зменшується. Чутливість до детонації литої ВР значно менша, ніж тієї самої, але пресованої речовини. Наприклад, шашки-

детонатори з литого тротилу менш чутливі до капсуля-детонатора порівняно із шашками з пресованого лускового тротилу. Тому в шашки з литого тротилу часто додають гексоген для підвищення їх чутливості.

Для багатьох ВР встановлено сильну розбіжність у чутливості різних кристалічних форм. Як правило, великі кристали ВР мають підвищену чутливість. Для практичної роботи з ВР особливо важливо враховувати підвищену небезпеку в поводженні з високочутливими ВР у вигляді великих кристалів, особливо голчастої форми.

Із підвищенням температури речовини збільшується кількість активних молекул і відповідно зменшується кількість енергії, необхідної для збудження вибухового перетворення. Тому підвищення температури ВР збільшує її чутливість і, навпаки, зі зниженням температури чутливість зменшується. Однак на практиці прийнято вважати, що зимової пори за від'ємних температур поводження з ВР, особливо з ініціювальними, стає більш небезпечним. Тут потрібно мати на увазі, що за великих від'ємних температур сильно знижується відносна вологість повітря. ВР стають більш сухими і це є основним чинником підвищення їх чутливості. При поводженні з виробами, що містять ВР, при мінусовій температурі оболонка, в якій вони укладені, стає більш жорсткою, що також підвищує їх чутливість.

Поряд із фізичними факторами на чутливість ВР впливає також їх хімічна будова. Нітроестери більш чутливі до тепла й удару, ніж ароматичні нітросполуки. Ароматичні нітраміни займають проміжне положення. Проте в межах речовин одного й того самого класу з однаковими типами зв'язків виявляються великі відмінності у відношенні чутливості. У загальному випадку зі збільшенням кількості груп  $\text{CH}_3$  і  $\text{OH}$  чутливість нітросполук послідовно зростає. Зі збільшенням числа аміногруп  $\text{NH}_2$  чутливість спадає.

## 7.7 Експериментальні методи оцінювання чутливості ВР та ефективності початкового імпульсу

### 7.7.1 Чутливість до удару

Визначення чутливості до удару зазвичай базується на тому, що вантажу дають можливість падати з деякої висоти на ВР, поміщену на ковадлі. Чим більші висота падіння і маса вантажу, при яких ще не виникає вибуху, тим менша чутливість ВР.

Чутливість бризантних ВР до удару визначається на вертикальному копрі Каста (рис. 13), який складається з масивного ковадла 1, укріпленого на фундаменті, й двох напрямних рейок 5, між якими, вільно ковзаючи, падає вантаж 3, що продукує удар по ВР. Вантаж закріплюється на необхідну висоту за допомогою утримувача 4, забезпеченого спусковим пристроєм.

Наважку ВР (0,02–0,05 г) поміщають у спеціальний штемпельний прилад за Холево 2, який за допомогою металевої обойми центрується на ковадлі. Штемпельні прилади існують у двох варіантах – 1 і 2, будова яких розглядалася вище. На сьогодні як ролики в цих приладах застосовують ролики від підшипників, що відрізняються високим ступенем сталості механічних властивостей і точністю розмірів.

Під час випробувань на копрі Каста застосовують вантажі масою 2, 5, 10 і 20 кг. Проводять певну кількість випробувань (не менше 25) при сталих висоті падіння та масі вантажу і визначають відсоток вибухів, тобто відношення числа випробувань, що закінчуються вибухом, до числа всіх проведених випробувань. Здебільшого застосовують вантаж масою 10 кг і висоту падіння 25 см. За таких умов випробування тротил дає 4–8 % вибухів, гексоген – 70–80 %, ТЕН – 100 %.

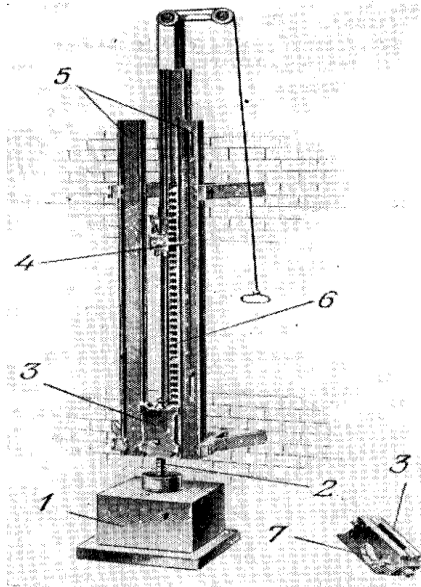


Рисунок 13 – Копер Каста:

1 – ковадло; 2 – прилад; 3 – вантаж; 4 – тримач вантажу;  
5 – напрямні рейки; 6 – зубчата рейка; 7 – зуб для закріплення  
вантажу на рейці

Для випробування промислових ВР на безпеку у використанні визначають максимальну висоту падіння вантажу масою 2 кг, при якій не виходить жодного вибуху із шести випробувань.

Для визначення чутливості до удару ініціювальних ВР зазвичай застосовують копер Велера (рис. 14), який складається з плити зі сталевим ковадлом, вимірювальної дуги з поділками і важеля з вантажем, що обертається навколо шарніра.

Наважку ВР масою 0,02 г запресовують у ковпачок капсуля-запальника, покривають олов'яною фольгою і ставлять на ковадло копра. На ковпачок із наважкою ВР установлюють бойок, за яким вдаряє під час падіння вантаж масою від 0,5 до 1,8 кг. При кожній висоті піднімання маятника роблять по 5

дослідів. Чутливість ініціювальних ВР характеризується нижньою і верхньою межами чутливості.

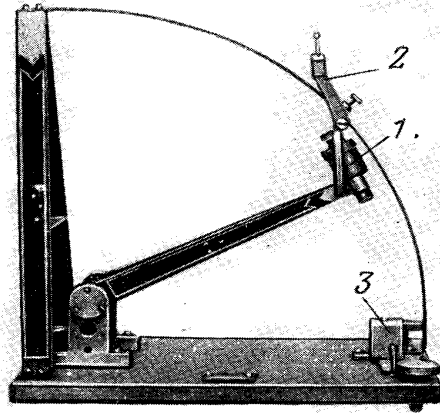


Рисунок 14 – Копер Велера:

1 – вантаж; 2 – скидач; 3 – стійка з капсулем, бойком і захисною скобою

Нижня межа характеризується максимальною висотою падіння вантажу, при якій не виходить жодного вибуху з 5 дослідів. Нижня межа служить мірою безпеки під час поводження з ініціювальними ВР і виробів, споряджених ними.

Верхня межа характеризується мінімальною висотою падіння того самого вантажу, при якій виходить 100 % вибухів. Верхня межа служить умовною мірою чутливості або надійності дії.

### 7.7.2 Чутливість до тертя

Висока чутливість до тертя, якщо вона властива випробовуваній ВР, може не виявитися під час випробування на чутливість до удару, якщо ВР має малу текучість. Щоб виявити цю чутливість і повніше охарактеризувати ті умови, в яких ВР може бути небезпечною, випробування на чутливість до удару

доповнюють випробуваннями на чутливість до тертя. Чутливість до тертя визначається на приладі Боудена – Козлова (рис. 15).

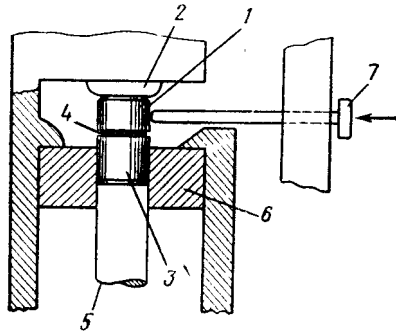


Рисунок 15 – Вузол приладу Боудена – Козлова:  
1 – рухливий ролик; 2 – упор; 3 – нерухомий ролик;  
4 – ВР; 5 – поршень; 6 – муфта; 7 – стрижень із головкою

Наважка ВР 4 стискається між двома роликами. Удар маятника по стрижню з головкою 7 передається верхньому рухомому ролику 1, що переміщується при цьому між розміщеним над ним нерухомим упором 2 і нижнім роликом 3, закріпленим у муфті 6. Тиск на нижній ролик передається через поршень 5 від гідравлічного преса. Характеристикою чутливості до тертя служить тиск на ВР, при якому відбувається 50 % вибухів.

### 7.7.3 Чутливість до термічних впливів

Випробування на чутливість до термічних впливів передбачає визначення температури спалаху і займання ВР.

Найбільш поширені два варіанти визначення температури спалаху. За першим варіантом баню, наповнену маслом з високою температурою кипіння, нагрівають до 100 °С. У момент досягнення цієї температури в баню вставляють пробірку з наважкою випробуваної ВР (зазвичай 0,5 г або для ВР, що дають



детонацію 0,1 г). Подальше нагрівання проводять зі швидкістю 20 °С на 1 хвилину. Зазначають температуру бані при спалаху і характер розкладання від спалаху до детонації. Іноді розкладання проходить спокійно. У цьому разі нагрівання проводять до 360 °С і відзначають відсутність спалаху.

За другим варіантом баню підтримують за сталої температури. У попередньо вставлену в неї нагріту пробірку вводять наважку ВР. Фіксують затримку спалаху, тобто час між моментом введення ВР і моментом спалаху.

При визначенні займистості ВР пробу ВР вагою від 0,1 до 1,0 г поміщають у пробірку, в яку вводять відрізок вогнепровідного шнура таким чином, щоб він дотикався до поверхні ВР. Вживши заходи для захисту від осколків у разі вибуху, шнур підпалюють зверху і спостерігають за поведінкою ВР під час дії на неї променю вогню. Залежно від властивостей ВР за цих умов можуть детонувати (ініціювальні ВР), спалахувати (чорний порох), горіти (тетрил, динаміт) або не запалюватися (нітросполуки).

За іншим варіантом цього випробування шнур розміщують на деякій відстані від поверхні ВР і послідовними дослідями визначають, на якій максимальній відстані ще відбувається займання.

#### **7.7.4 Чутливість до детонаційного імпульсу**

Чутливість до детонаційного імпульсу характеризується мінімальним зарядом капсуля-детонатора, при якому ВР дає повний вибух. Випробування проводять, визначаючи дію ВР у бомбі Трауцля (рис. 9) або на свинцевому стовпчику за Гессом (рис. 8). При цьому спочатку застосовують капсуль-детонатор із зарядом, завідомо недостатнім для одержання повного вибуху досліджуваної ВР. Відповідно одержують знижене розширення бомби або обтиснення циліндрика. Послідовно збільшуючи при подальших дослідях заряд капсуля-детонатора, підходять до межі, починаючи з якої подальше збільшення заряду не

призводить до помітного зростання дії вибуху. Ця межа, що виражається номером капсуля-детонатора, і характеризує чутливість ВР до даного виду початкового імпульсу.

### 7.7.5 Визначення ініціювальної здатності ініціювальних ВР

Це визначення виконують, установлюючи граничний заряд досліджуваної ініціювальної ВР стосовно до якої-небудь бризантної ВР. У гільзу капсуля-детонатора запресовують при певній густині заряд бризантної ВР. Поверх цього заряду запресовують заряд досліджуваної ініціювальної ВР. Дія виготовленого таким чином капсуля-детонатора визначають із пробиття свинцевої пластини певної товщини, що залежить від кількості бризантної ВР (рис. 16). Збільшуючи або зменшуючи кількість ініціювальної ВР під час послідовних дослідів, установлюють мінімальну кількість ініціювальної ВР (граничний заряд) щодо цієї бризантної ВР, при якому капсуль-детонатор пробиває у свинцевій пластині отвір не менше діаметра гільзи.

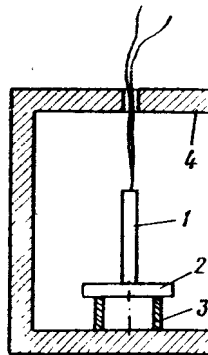


Рисунок 16 – Схема випробувань капсуля-детонатора на свинцевій пластині:

- 1 – електродетонатор; 2 – свинцева пластина;
- 3 – відрізок сталевих труби; 4 – захисний кожух

## 8 ІНІЦІУВАЛЬНІ ВР

### 8.1 Загальна характеристика ініціувальних ВР

Характерними особливостями ініціувальних ВР є здатність детонувати від простих видів початкового імпульсу (удару, тертя, наколювання, променя полум'я) і короткий період наростання швидкості вибухового перетворення до максимуму. В ініціувальних ВР прискорення вибухового перетворення більше, ніж у бризантних ВР (рис. 17). Для них характерний легкий перехід від горіння до детонації в тих умовах (атмосферний тиск, неміцна оболонка або її відсутність, малі заряди), в яких такий перехід у бризантних ВР зазвичай не відбувається.

Ініціувальні ВР застосовують у капсулях-детонаторах для збудження детонації бризантних ВР і в капсулях-запалювачах для займання порохів і піротехнічних складів. У капсулях-детонаторах, як правило, застосовуються індивідуальні сполуки, а в капсулях-запалювачах – різні суміші, так звані ударні, або запальні, складки.

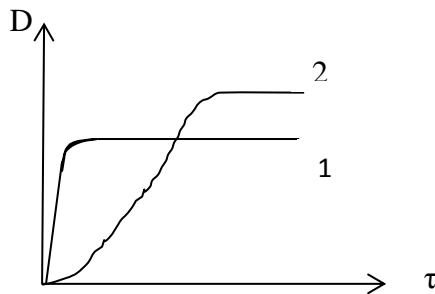


Рисунок 17 – Наростання швидкості вибухового перетворення від часу: 1 – ІВВ; 2 – БВВ

Здатність ініціувальних ВР викликати детонацію інших ВР називається ініціувальною здатністю, що характеризується граничним ініціувальним зарядом, тобто мінімальним зарядом

ВР, здатним за певних умов спричинювати детонацію бризантної ВР. Тому, крім короткої ділянки розгону, ініціювальні ВР повинні мати бризантність, достатню для порушення детонації вторинних ВР. Ініціювальна здатність визначається, головним чином, ступенем наростання швидкості вибухового перетворення в сталу детонаційну хвилю (швидкістю переходу горіння в детонацію). Ця швидкість залежить від природи кожної конкретної ініціювальної ВР, від щільності, ступеня чистоти, розміру кристалів. При ініціюванні малочутливих ВР, коли ініціювальні заряди мають масу більше декількох грамів, швидкістю переходу горіння в детонацію можна знехтувати, і визначальними умовами для порушення стійкої детонації є здебільшого бризантність, теплота вибуху та інші параметри, що характеризують силу, які збуджують основний заряд, ВР. Для підвищення надійності спрацьовування капсулів-детонаторів, ініціювальні ВР зазвичай додатково запресовують у спеціальну металеву чашечку. Чашечка зменшує відтік газів і тим самим сприяє більш швидкому переходу горіння в детонацію.

При збільшенні тиску пресування для багатьох ініціювальних ВР виникає так званий ефект мертвого запресовування (перепресування). Він полягає у втраті здатності переходу горіння в детонацію ініціювальних ВР, хоча вони не втрачають здатності детонувати від інших засобів ініціювання. Причиною цього ефекту є різке зростання часу переходу горіння в детонацію.

Існує також велика кількість так званих псевдоініціювальних ВР. Ці ВР легко вибухають від простих видів початкового імпульсу, але мають великий період наростання швидкості вибухового розпаду до максимуму і тому не володіють достатньою ініціювальною здатністю. Деякі з них застосовуються в різних запальних засобах ініціювання або як домішку до ініціювальних ВР для підвищення їх чутливості до початкового імпульсу.

Граничний ініціювальний заряд певною мірою залежить від стану збуджуваної бризантної ВР, її густини і ступеня суцільності. Для сильно ущільненої ВР або ВР суцільної структури для ініціювання детонації потрібно помітно більшу кількість ініціювальної ВР, ніж для тієї самої ВР у порошковому стані. Збудження вибуху залежить не лише від маси ініціювального заряду, а й від площі його дотику з ініціювальною ВР. При збільшенні поверхні дотику створюються кращі умови для порушення детонації. Здатність детонувати від засобів ініціювання у бризантних ВР насамперед залежить від критичного діаметра детонації.

Виробництво та поводження з ініціювальними ВР вимагає дотримання особливих заходів обережності через небезпеку виникнення вибуху. Їх перевезення допустиме лише у вигляді готових виробів.

## **8.2 Вимоги, що ставляться до ініціювальних ВР**

1 Висока ініціювальна здатність, що забезпечує безвідмовне збудження вибуху в заряді бризантної ВР із застосуванням малих кількостей ініціювальної ВР.

2 Безпека в обігу й застосуванні. Багато ініціювальних ВР не можуть бути використані на практиці внаслідок їх високої чутливості до зовнішніх впливів під час їх виробництва та застосування. Однак малочутливі ініціювальні ВР також непридатні, оскільки для порушення в них вибухового перетворення потрібна велика кількість зовнішньої енергії.

3 Гарна сипкість і пресованість. Вимога гарної сипкості пояснюється тим, що у виробках точну кількість ініціювальної ВР відміряють об'ємним способом за допомогою спеціальних мірок груповим способом і в дуже невеликих кількостях (0,05–0,2 г). Вимога гарної пресованості пояснюється умовами застосування ініціювальних ВР у засобах ініціювання. Пресування попереджає висипання, підвищує густину і знижує чутливість до зовнішніх впливів і тим самим робить

застосування засобів ініціювання більш безпечним. При оцінюванні пресованості ініціювальних ВР велике значення надається їх здатності витримувати високі тиски.

4 Стійкість ініціювальних ВР. Оскільки ВР у засобах ініціювання знаходяться в металевих оболонках, потрібно враховувати їх взаємодію з металами, причому в різних умовах – при підвищеній вологості, в середовищі, що містить підвищену кількість вуглекислого газу, за низьких і підвищених температур. Ініціювальні ВР, що не витримують тривалого терміну зберігання в цих умовах, практичної цінності не мають.

У деяких випадках до ініціювальних ВР ставляться додаткові вимоги, що залежать від призначення засобів ініціювання. Наприклад, висока термічна стійкість вимагається від засобів ініціювання під час проведення, за допомогою термостійких ВР, прострілювальних робіт у глибоких свердловинах за температури близько 250 °С. Ініціювальні ВР, застосовувані для цього, після витримки за такої температури впродовж шести годин повинні забезпечувати нормальне збудження зарядів бризантної ВР. Ініціювальні ВР, що застосовуються для спорядження капсулів-детонаторів променевої дії, повинні мати хорошу чутливість до променя вогню. Ініціювальні ВР, що застосовуються для спорядження капсулів-детонаторів наколювальної дії, повинні мати хорошу чутливість до наколювання вістрям сталевого жала.

### 8.3 Класифікація ініціювальних ВР

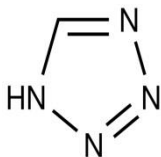
Усі відомі ініціювальні ВР можна поділити на такі групи:

1) солі важких металів гримучої кислоти  $\text{HONC}$ , що мають також назву фульмінатів. Наприклад, гримуча ртуть  $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ , фульмінат срібла  $\text{Ag}(\text{ONC})_2$ ;

2) солі важких металів азотистоводневої кислоти  $\text{HN}_3$ , наприклад азид свинцю  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ . Деякі органічні похідні азотистоводневої кислоти, наприклад ціануртріазид  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{N}_3)_3$ ;

3) деякі солі важких металів ароматичних оксинітросполук. Наприклад, пікрати заліза і свинцю  $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Fe$ ,  $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb$ , тринітрорезорцинат свинцю  $C_6H(NO_2)_3O_2Pb \cdot H_2O$ ;

4) похідні тетразолу



, наприклад тетразен  $C_2H_8ON_{10}$ ;

5) діазосполуки, наприклад діазодинітрофенол;

6) органічні пероксиди загальної формули  $R - O - O - R$ , наприклад ацетон трипероксид;

7) ацетиленіди деяких важких металів –  $C \equiv C -$ , наприклад ацетиленід міді (I)  $Cu_2C_2$ , срібла  $Ag_2C_2$ .

## 8.4 Техніка безпеки під час роботи з ініціювальними ВР

Під час роботи з ініціювальними ВР велика увага приділяється техніці безпеки. Тому необхідно дотримуватися встановлених правил виконання окремих операцій технологічного процесу, кількісні співвідношення вихідних матеріалів і зазначений для цієї операції температурний режим.

Будь-які зміни технологічного процесу, спрямовані на підвищення продуктивності праці, поліпшення якості готової продукції, зниження витрати вихідних матеріалів, збільшення виходу продукту, повинні проводитися в строгій відповідності із затвердженим для цього порядком.

Обладнання, з яким доводиться мати справу в процесі одержання ініціювальних ВР, повинно бути відлагодженим. Не дозволяється працювати на несправному обладнанні, користуватися несправним інвентарем, працювати при вимкненій вентиляції.

Майстерні, в яких одержують ініціювальні ВР, повинні бути обладнані відповідними протипожежними засобами.

Для попередження утворення небезпечних потенціалів, що спричиняють електричні іскрові розряди, проводиться заземлення всього обладнання і комунікацій. Усі столи й стелажі, підлоги у всіх кабінах і в технологічних коридорах повинні бути заслані електропровідною гумою і заземлені.

У будівлі повинна підтримуватися відносна вологість 65–75 %.

До роботи працівники повинні приступати лише після інструктажу й відповідної реєстрації в спеціальному журналі. Категорично забороняється приступати до роботи хворим і в нетверезому стані. Всі працюючі перед початком роботи і періодично в процесі роботи повинні знімати із себе заряди статичної електрики шляхом дотику обох рук до латунних ручок, укріплених на щитах і стінах будівлі.

Перед роботою на небезпечних операціях перевіряється електропровідність ланцюга «людина – земля» на спеціальному приладі.

Працювати потрібно лише в чистому спецодязі – бавовняний халат і косинка, тапочки на струмопровідній підошві. Халат повинен бути без гудзиків (на зав'язках) і без нагрудних кишень. Забороняється виконувати роботу в одязі з вовняних, шовкових і синтетичних тканин, оскільки він сприяє накопиченню статичної електрики.

Забороняється носити прикраси (брошки, персні, сережки, годинник), значки, шпильки, ключі та мобільні телефони. Нігті на пальцях повинні бути коротко обрізані.

На кожному робочому місці повинна бути норма завантаження робочого місця, тобто максимальна кількість ВР, яка може тут знаходитися, а також технологічні параметри ведення операції.

До роботи на небезпечних та особливо небезпечних операціях допускаються лише робітники з досвідом роботи не менше шести місяців і які пройшли навчання з охорони праці.

Транспортування ініціювальних ВР здійснюється підношувачами, які мають розпізнавальну пов'язку на рукаві, по



пішохідних доріжках для транспортування ВР за наперед розробленими та погодженими маршрутами, в справних дерев'яних підносах. Пішохідні доріжки для транспортування ініціювальних ВР повинні бути справними, добре освітленими й чистими. У зимовий час вони повинні бути очищені від снігу і посипані піском, а восени очищені від листя.

Забороняється проводити транспортування різних ініціювальних ВР в одному підносі одночасно. Забороняється при перенесенні передавати лотки з ініціювальними ВР із рук у руки.

Зберігання ініціювальних ВР проводиться в обвалованих погребках із побіленими вікнами і зовнішнім освітленням.

### **8.5 Гримуча ртуть**

Гримуча ртуть є однією з перших ініціювальних ВР, що широко використовувалася упродовж більше 100 років. Гримуча ртуть  $\text{Hg}(\text{ONC})_2$  – це ртутна сіль гримучої кислоти  $\text{HONC}$ , кристалічна речовина білого або сірого кольору. У виробничих умовах залежно від режиму роботи гримуча ртуть виходить сірою або білою. При цьому колір гримучої ртуті не змінюється навіть за найбільш ретельного очищення. Аналіз зразків білої і сірої гримучої ртуті не показав різниці в їх складі. Дія різних речовин на сіру та білу гримучу ртуть також не показала істотної різниці між ними. Вибухові властивості різнозabarвлених зразків гримучої ртуті мало відрізняються. Лише наявність домішок сильніше позначається на стійкості сірої гримучої ртуті, ніж білої. Сіра гримуча ртуть застосовувалася в капсулях-запальниках у суміші з бертолетовою сіллю і сірчистою сурмою, біла – в капсулях-детонаторах. Для військових цілей застосовувалася лише біла гримуча ртуть, тому що в ній легше виявити сторонні домішки.

Гримуча ртуть у сухому вигляді дуже чутлива до всіх видів простого початкового імпульсу – удару, наколювання, тертя, променя вогню. Чутливість до тертя залежить від якості

тертових поверхонь. Вона найбільш чутлива під час тертя між залізними поверхнями; під час тертя між свинцевою і залізною поверхнями її чутливість значно менша, а під час тертя між дерев'яними поверхнями – зовсім незначна. Чутливість до тертя підвищується з ростом кристалів гримучої ртуті. Незважаючи на високу чутливість до удару й тертя, гримучу ртуть можна безпечно пресувати під досить великим тиском, якщо тиск додається поступово і плавно. Вибухи при пресуванні гримучої ртуті спостерігаються в разі наявності сторонніх домішок. Вільно насипана в невеликій кількості (до 2 г) гримуча ртуть під час займання дає спалах із глухим звуком і не має ініціювальних властивостей. Якщо її дещо підпресувати, то вона вибухає із сильним звуком і може ініціювати бризантні ВР. Якщо ж спресувати гримучу ртуть під великим тиском, то вона, запалюючись від променя вогню, лише вигоряє, але не детонує і не може ініціювати бризантні ВР. Можливість перепресування є одним із недоліків гримучої ртуті. У спресованому стані гримуча ртуть має дві швидкості детонації ( $\sim 1\,200$ – $1\,500$  м/с і  $\sim 4\,500$  м/с) залежно від сили початкового імпульсу. Природа цього явища точно не встановлена.

Гримуча ртуть безвідмовно ініціює бризантні ВР лише будучи укладеною в міцну металеву гільзу під певним тиском. Якщо оболонка недостатньо міцна або якщо відсутня чашечка, що прикриває гримучу ртуть у капсулі зверху, то кількості гримучої ртуті, необхідної для ініціювання бризантної ВР, потрібно значно більше. Наприклад, граничний ініціювальний заряд гримучої ртуті за тротилом дорівнює при звичайному способі спорядження 0,35 г, а без чашечки граничний заряд зростає до 1,2 г.

При додаванні жирів, парафіну або гліцерину чутливість гримучої ртуті зменшується. З такими домішками до гримучої ртуті споряджалися детонувальні шнури.

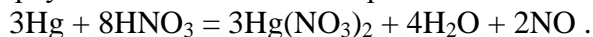
Зниження температури негативно позначається на вибухових властивостях гримучої ртуті. За температури рідкого повітря її ініціювальна здатність стає незначною, тому капсулі-

детонатори, споряджені гримучою ртуттю, не придатні для вибуху оксиліквітів. Температура спалаху гримучої ртуті 160 °С, тому її не можна застосовувати в термостійких засобах ініціювання. Гримуча ртуть малостійка до сонячного світла. Під час опромінення вона темніє з утворенням ртуті в поверхневих шарах.

Гримуча ртуть реагує з алюмінієм і магнієм, особливо за наявності вологи, що може стати навіть причиною вибуху, тому не допускається її контакту з цими металами. У сухому стані гримуча ртуть повільно реагує з міддю. Мідні й латунні оболонки для спорядження в них гримучої ртуті лакують. Із залізом і сталлю вона не взаємодіє.

При ударному впливі гримуча ртуть, що містить 10 % вологи, розкладається без вибуху, за вологості 30 % повністю втрачає чутливість. Під час дії концентрованої сірчаної кислоти відбувається спалах, розбавлена сірчана кислота практично не діє. Азотна кислота розчиняє і розкладає гримучу ртуть. Під час дії соляної кислоти утворюється сулема  $\text{HgCl}_2$ . Гримуча ртуть добре розчиняється в піридині, моноетаноламіні, водних розчинах ціанистого калію та аміаку.

Технологія одержання білої гримучої ртуті полягає в розчиненні ртуті в азотній кислоті за реакцією



Розчинення проводять у посудинах із довгим і вузьким горлом, щоб запобігти видаленню оксидів азоту, що відіграють роль каталізатора в подальшому процесі. До етилового спирту додається невелика кількість червоної міді й соляної кислоти. До цього розчину доливають розчинену в азотній кислоті ртуть. Відбувається бурхлива реакція з виділенням білих парів й утворенням білих кристалів гримучої ртуті. Температура в момент бурхливої реакції повинна бути 82 °С, в іншому разі виходить речовина з великим вмістом домішок. Потім кристали фільтрують, промивають водою і зберігають під водою. Сушать гримучу ртуть лише перед використанням для спорядження виробів. Під час зберігання під водою упродовж навіть

порівняно невеликого проміжку часу якість гримучої ртуті погіршується, проте з цим доводиться миритися, тому що зберігання гримучої ртуті в сухому вигляді є надзвичайно небезпечним і неприпустимим із точки зору техніки безпеки.

## 8.6 Азид свинцю

Азид свинцю  $Pb(N_3)_2$  – основна ініціювальна ВР, що широко використовується на сьогодні для виготовлення засобів ініціювання. Це кристалічний порошок від білого до сірого кольору. Існує у вигляді двох кристалічних модифікацій:  $\alpha$ -модифікація – орторомбічні кристали і  $\beta$ -модифікація – голчасті кристали. Утворення голчастої форми азиду свинцю часто супроводжується вибухами, оскільки  $\beta$ -модифікація більш чутлива до механічних впливів. Вона утворюється під час кристалізації за підвищених температур або поганого перемішування розчинів вихідних компонентів.

Основна перевага азиду свинцю перед іншими ініціювальними ВР, які застосовуються в техніці, полягає у тому, що він має найбільшу ініціювальну здатність, унаслідок великого прискорення його вибухового розкладання. Прискорення вибухового розкладання, аж до швидкості детонації, в азиді свинцю відбувається практично миттєво. Граничний заряд азиду свинцю в 2–2,5 раза менший, ніж у гримучої ртуті. Таким чином, для ініціювання бризантної ВР азиду свинцю потрібно менше, ніж гримучої ртуті. Азид свинцю менш чутливий, ніж гримуча ртуть, до струсів під час пострілу, що особливо важливо для його застосування в артилерійських капсулях-детонаторах. Пресування не змінює чутливості азиду свинцю до початкового імпульсу, для нього не спостерігається явище перепресування. Швидкість детонації азиду свинцю – 5 100 м/с за густини 4 г/см<sup>3</sup>. Застосовується азид свинцю в усіх видах капсулів-детонаторів.

Азид свинцю недостатньо чутливий до променя вогню і наколювання. Тому, щоб забезпечити безвідмовну детонацію від

наколювання жала і променя полум'я, в капсули-детонатори поверх шару азиду свинцю запресовують спеціальні запалювальні склади, більш чутливі до відповідного початкового імпульсу. Причина поганої чутливості азиду свинцю до променя вогню полягає в тому, що внаслідок вологості та наявності вуглекислого газу  $\text{CO}_2$  на поверхні кристалів утворюється тонкий шар основного карбонату свинцю, не чутливого до променя вогню.

Азид свинцю має високу чутливість до тертя і навіть при зволоженні не втрачає чутливості до механічних впливів. Домішки інертних речовин, що за твердістю перевищують азид свинцю, значно збільшують його чутливість до тертя.

Азид свинцю досить термостійкий, температура спалаху кристалічного азиду свинцю –  $330\text{ }^\circ\text{C}$ , декстринового –  $275\text{ }^\circ\text{C}$ , тому він може застосовуватися в термостійких засобах ініціювання.

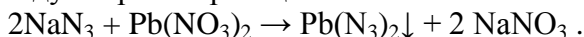
Вологий азид свинцю, особливо за наявності  $\text{CO}_2$ , легко взаємодіє з міддю. При цьому утворюється дуже чутливий до механічних впливів азид міді. Тому азид свинцю не споряджають у мідні оболонки, а під час його виробництва, деталі обладнання та інструменти не повинні містити мідь та її сплави (латунь, мельхіор, бронза). З алюмінієм та іншими технічними металами азид свинцю не взаємодіє. Тому його пресують в алюмінієві або сталеві оболонки.

Азид свинцю практично не розчиняється в холодній воді й слабо – в киплячій воді. Він майже не розчинний в етері, ацетоні, спирті, аміаку та органічних розчинниках, добре розчинний у моноетаноламіні. Розкладається в мінеральних кислотах і теплій оцтовій кислоті.

Кристалічний азид свинцю має погану сипкість. Тому в такому вигляді він незручний для застосування в капсульному виробництві для об'ємного дозування. Крім того, в кристалічному вигляді він досить чутливий до ковзного удару, внаслідок чого можуть відбуватися спалахи під час його пресування. Недоліки сипкості й чутливості до ковзного удару

усувають уведенням різних флегматизаторів: декстрину, полівінілового спирту, графіту. Звідси випливають його назви: азид свинцю кристалічний, декстриновий, полівініловий, графітовий.

Найбільш масовим є виробництво азиду свинцю декстринового. Це однорідний сипкий порошок від білого до світло-жовтого кольору. Азид свинцю декстриновий одержують за взаємодії розчину нітрату свинцю, за наявності декстрину, з розчином азиду натрію за реакцією

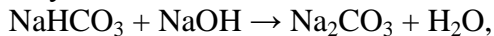


Як поверхнево-активні речовини використовують декстрин картопляний (модифікований крохмаль).

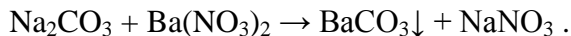
Азид натрію  $\text{NaN}_3$  – це кристалічний порошок світло-коричневого кольору. Він негігроскопічний, має слабовиражені вибухові властивості, стійкий, не чутливий до удару й тертя, пожежонебезпечний і сильно отруйний.

Нітрат свинцю  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  – безбарвний кристалічний порошок, добре розчинний у воді, отруйний. Під час роботи з азидом натрію і нітратом свинцю необхідно користуватись індивідуальними засобами захисту (респіратор, гумові рукавички, захисні окуляри).

Виробництво азиду свинцю декстринового передбачає декілька стадій: приготування водних розчинів декстрину, нітрату свинцю та азиду натрію. Очищення розчину азиду натрію від домішок бікарбонату натрію проводиться шляхом додавання розчину  $\text{NaOH}$ :



висаджування карбонату натрію додаванням до розчину нітрату барію:

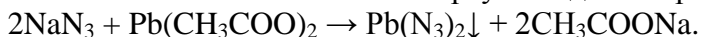


Потім усі розчини фільтрують на вакуум-фільтрах і перекачують у вимірники. Осадження азиду свинцю проводять у баці з нержавіючої сталі, забезпеченому мішалкою і сорочкою для підігрівання гарячої води. У бак спочатку заливають відміряну кількість розчинів нітрату свинцю і декстрину, розчин

перемішують і підігрівають до температури 55–65 °С. Потім подають у бак розчин азиду натрію через кільце з отворами. Після зливання всього азиду натрію розчин перемішують упродовж 10 хвилин, а потім вміст бака через нижній клапан зливають на лійку вакуум-фільтра. Одержаний азид свинцю промивають на лійці вакуум-фільтра кілька разів водою. Потім його сушать гарячим повітрям безпосередньо на лійці вакуум-фільтра, зсипають в апарат розсипання, який розсипає його по коробках. Усі операції проводяться в окремих кабінах дистанційно. Після розсипання азиду свинцю з нього формують партії. Причому в одну партію повинен входити продукт лише одного осадження. Термін зберігання азиду свинцю декстринового – 3 місяці. Після закінчення цього терміну продукт повинен бути перевірений на відповідність масової частки вологи і за необхідності підсушений.

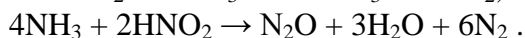
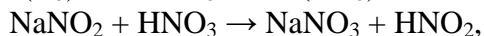
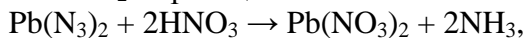
Азид свинцю кристалічний і графітовий одержують також як і азид свинцю декстриновий за реакцією між азидом натрію і нітратом свинцю. У разі азиду свинцю кристалічного флегматизатор не додається. Азид свинцю графітовий – це струмопровідний кристалічний порошок сірого кольору. Графіт змішують з етиловим спиртом і додають до розчину нітрату свинцю.

Азид свинцю полівініловий одержують за взаємодії ацетату свинцю за наявності полівінілового спирту з азидом натрію:



Азид свинцю полівініловий, на відміну від декстринового, практично не гігроскопічний і має кращу займистість і ініціювальну здатність.

Через кожні 8–10 осаджень або перед проведенням ремонтних робіт проводять розкладання залишків азиду свинцю у баках осадження розчином азотної кислоти  $\text{HNO}_3$  за наявності нітриту натрію  $\text{NaNO}_2$  за реакціями:



Нітрит натрію використовують для зв'язування отруйної азотистоводневої кислоти, що виділяється в процесі розкладання азиду свинцю азотною кислотою. Сумарна реакція розкладання  $2\text{Pb}(\text{N}_3)_2 + 2\text{NaNO}_2 + 6\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaNO}_3 + \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{N}_2$ .

Під час виробництва азиду свинцю, крім загальних правил техніки безпеки у виробництві ініціювальних ВР, необхідно пам'ятати:

1) азид свинцю у вологому стані зберігає свої вибухові властивості;

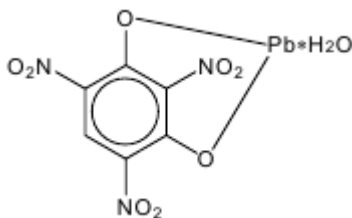
2) за порушення температурного режиму осадження або тривалої зупинки мішалки можуть утворитися чутливі кристали голчастої форми  $\beta$ -модифікації азиду свинцю;

3) наявність мінеральних домішок (піску, битого скла та інших) підвищує чутливість азиду свинцю до удару й тертя. Тому чистота вживаних розчинів, апаратури й усього робочого обладнання є необхідною умовою безпеки під час роботи з азидом свинцю;

4) не допускається застосування устаткування й оснащення з міді та її сплавів.

## 8.7 Тринітрорезорцинат свинцю

Тринітрорезорцинат свинцю (ТНРС, стифнат свинцю) – це свинцева сіль стифнінової кислоти, що містить одну молекулу кристалізаційної води  $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Pb} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Структурна формула ТНРС





Стифнінова кислота  $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$  (тринітрозорцин, 2, 4, 6-тринітро-1, 3-діоксибензол) – сильна органічна двоосновна кислота, що сама має вибухові властивості.

ТНРС – це кристалічний порошок від світло-жовтого до темно-коричневого кольору. Причина різного забарвлення полягає в тому, що сама стифнінова кислота існує в трьох ізомерних формах, тому можливе існування трьох по-різному пофарбованих солей стифнінної кислоти, що мають однаковий склад, але різну будову.

ТНРС є псевдоініціювальною ВР, чутливою до всіх видів простого початкового імпульсу. Він більш чутливий до променя вогню, ніж гримуча ртуть, але менш чутливий до удару і тертя, причому чутливість до удару сильно зменшується зі збільшенням його вологості. Нездатність ТНРС викликати детонацію бризантних ВР пояснюється невеликим прискоренням вибухового перетворення, що розвивається. Швидкість детонації ТНРС – 5 200 м/с за густини 2,9 г/см<sup>3</sup>.

Розчинність ТНРС у воді та інших розчинниках незначна, він добре розчиняється в ацетаті амонію і формаміді. Мінеральні кислоти розкладають ТНРС, вуглекислота на нього не діє. З металами він не взаємодіє, тому може застосовуватися в будь-якій оболонці. Гігроскопічність ТНРС менша, ніж гримучої ртуті та азиду свинцю. Температура спалаху ТНРС – 280 °С, він стійкий при зберіганні навіть за підвищеної температури.

Негативною властивістю ТНРС є велика чутливість до статичної електрики. Заходами щодо усунення накопичення статичної електрики є:

- 1) збільшення об'ємної або поверхневої електропровідності шляхом застосування флегматизаторів;
- 2) застосування тари зі струмопровідних матеріалів;
- 3) ретельне заземлення всієї апаратури;
- 4) підтримання підвищеної відносної вологості повітря.

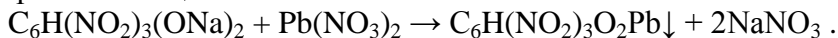
ТНРС застосовується в деяких капсулях-детонаторах як домішка до азиду свинцю для поліпшення його займистості. Запресований у вигляді окремого шару поверх азиду свинцю,

він одночасно захищає азид свинцю від розкладальної дії вуглекислоти. Широко застосовується ТНРС у виготовленні запалювальних складів ударної і наколювальної дій, а також крапельних складів для спеціальних електрозапальників. Як самостійна ВР ТНРС застосовується в деяких типах піропатронів.

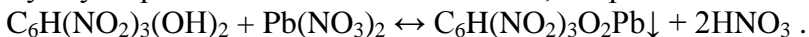
ТНРС випускають чотирьох марок:

- 1) кристалічний;
- 2) дрібнокристалічний;
- 3) бітумний;
- 4) флегматизований сульфанолам.

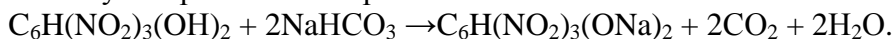
Устаткування для виробництва ТНРС аналогічне устаткуванню для виробництва азиду свинцю. ТНРС одержують за реакцією обмінного розкладання між стифнатом натрію і нітратом свинцю:



Реакцію проводять за наявності невеликої кількості оцтової кислоти для створення кислого середовища. За цих умов виходить стифнат свинцю, що кристалізується з однією молекулою води. Діяти нітратом свинцю безпосередньо на стифнінову кислоту не можна, оскільки в цьому разі як побічний продукт утворюватиметься азотна кислота, що розкладає ТНРС:



Розчин стифнату натрію одержують, діючи на стифнінову кислоту бікарбонатом натрію:



Стифнінова кислота практично не розчиняється у воді, тому її скаламучують у воді. Окремо готують розчин бікарбонату натрію і доливають у бак зі стифніновою кислотою при працюючій мішалці. Потім підкислюють розчин стифнату натрію концентрованою оцтовою кислотою до  $\text{pH} = 4,55-4,85$ . Окремо готують розчин нітрату свинцю. Усі розчини фільтрують і подають у вимірники. У бак осадження, підігрітий до температури  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , подають розчин нітрату свинцю, засипають у нього, за допомогою механічної руки, затравку

кристалічного ТНРС, вмикають мішалку і зливають розчин стифнату натрію. Потім проводять витримку, розчин охолоджують до температури 25–35 °С шляхом подачі холодної води в сорочку бака. Вміст бака зливають на лійку вакуум-фільтра, тричі промивають водою, а потім спиртом для поліпшення сипкості.

Якщо потрібно одержати кристалічний ТНРС, то продукт із лійки вакуум-фільтра розкладається на лотки і сушиться у вакуум-сушильній шафі типу «Пасбург», що обігривається гарячою водою. Дрібнокристалічний ТНРС одержують шляхом сушіння кристалічного ТНРС у вакуум-сушильній шафі з електрообігрівом за температури 140 °С. Флегматизування ТНРС проводять безпосередньо у вакуум-лійці після промивання спиртом. Готують бітумний розчин у суміші бензолу і бутанолу або розчин сульфанолю у воді. Заливають ТНРС флегматизувальним розчином по всій поверхні на вакуум-лійці, дають витримку, потім умикають вакуум. У результаті відбувається втягування флегматизувального розчину в продукт. Із лійки вакуум-фільтра продукт вивантажується на лотки. ТНРС бітумний для поліпшення сипкості перед сушінням гранулюють через сито. Потім ТНРС сушиться у вакуум-сушильній шафі.

З окремих вимог до техніки безпеки під час виробництва ТНРС потрібно зазначити, що на всіх стадіях приготування розчину стифнату натрію не допускається можливість утворення сухого стифнату натрію. Він має вибухові характеристики на рівні бризантних ВР. Це вважається передаварійною ситуацією, ліквідація якої повинна проводитися з оформленням наряду на виконання особливо небезпечної роботи.

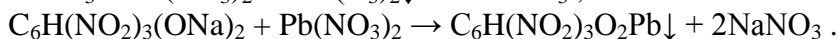
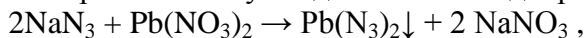
## 8.8 Суміш азиду свинцю і ТНРС

Як зазначалося в підрозділі 8.6, азид свинцю має знижену чутливість до променя вогню. Тому в деяких виробках застосовують суміш, що складається з 60 % азиду свинцю і 40 %

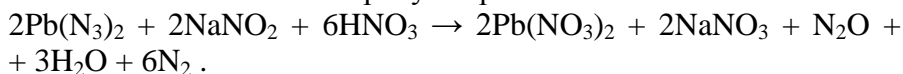
ТНРС, яка має як хорошу сприйнятливість до променя вогню, так і достатню ініціювальну здатність. Оскільки азид свинцю має велику чутливість до тертя, а ТНРС має велику чутливість до накопичення статичної електрики, механічно змішувати ці компоненти дуже небезпечно. Тому таку суміш одержують шляхом спільного осадження за наявності декстрину.

Для отримання суміші азиду свинцю і ТНРС готують розчини нітрату свинцю, декстрину, азиду натрію і стифнату натрію як і у разі отримання азиду свинцю і ТНРС. До розчину стифнату натрію доливають розчин азиду натрію і після перемішування суміш фільтрують. У попередньо підігрітій бак осадження заливають розчин нітрату свинцю, а потім розчин декстрину, вмикають мішалку і продовжують нагрівання до температури 50–55 °С. Потім починають зливати суміш розчинів азиду натрію і стифнату натрію через кільце з отворами. Після зливання дають витримку 10–15 хвилин, охолоджують бак до температури 25–30 °С і зливають продукт на лійку вакуум-фільтра. Одержаний продукт фільтрують, промивають кілька разів водою, а потім спиртом, вивантажують на лотки і сушать у вакуум-сушильній шафі.

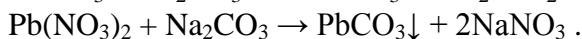
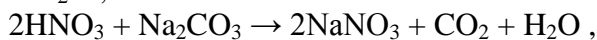
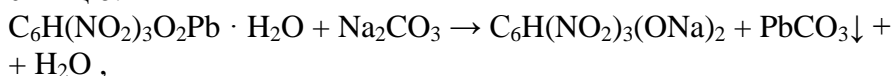
При спільному осадженні маємо дві реакції:



Розкладання залишків продукту спочатку проводять азотною кислотою за наявності нітриту натрію:

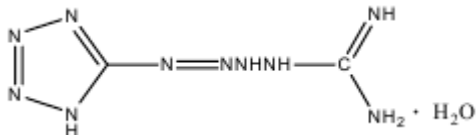


Потім додають кальциновану соду для розкладання залишків ТНРС, нейтралізації азотної кислоти і розкладання нітрату свинцю:



## 8.9 Тетразен

Тетразен  $C_2H_8ON_{10}$ , структурна формула



повна назва – моногідрат 5-(4-амідіно-1-тетразен) тетразолу належить до похідних тетразолу. Тетразен – це жовтуватий кристалічний порошок із дрібними клинчастими кристалами, чутливий до всіх видів простого початкового імпульсу. За чутливістю до удару й особливо наколювання тетразен перевершує гримучу ртуть, а за чутливістю до тертя значно менше. Домішки твердих інертних речовин підвищують чутливість тетразену до тертя, однак меншою мірою, ніж гримучої ртуті. Вологий тетразен менш чутливий до удару і тертя, ніж сухий. Бризантність тетразену мала, він не володіє достатньою ініціувальною здатністю, тобто є псевдоініціувальною ВР. Бризантність та ініціувальна здатність тетразену залежать від тиску пресування. З підвищенням тиску пресування бризантність тетразену зменшується. У насипному стані в кількостях до 2 г тетразен під дією променя вогню спалахує без звуку, а в кількостях більше 2 г він під час займання детонує з виділенням чорного диму. Температура спалаху тетразену –  $135^{\circ}\text{C}$ , тому його не можна застосовувати в термостійких засобах ініціювання.

Тетразен за звичайних умов зберігання є стійкою речовиною. Він не гігроскопічний і практично не розчиняється у воді й органічних розчинниках. Однак під час нагрівання у воді тетразен розкладається з виділенням газоподібних продуктів. На нього діє вологий вуглекислий газ. Із металами тетразен не взаємодіє, тому його можна застосовувати в будь-якій оболонці. Розбавлені мінеральні кислоти на тетразен майже не діють, а з концентрованими кислотами він утворює солі загальної формули  $C_2N_{10}H_7X$ , де X – кислотний залишок. Ці солі мають

властивості ініціювальних ВР і деякі з них за потужністю перевершують сам тетразен, але всі вони мають великий недолік – гідролізуються за наявності вологи. За взаємодії з лугами тетразен розкладається, аміак на нього не діє.

Як самостійна ініціювальна ВР тетразен не застосовується, він входить як окремий компонент до ініціювальних складів. Тетразен широко застосовують у суміші з ТНРС в ударних складах капсулів-запальників і наколювальних складах капсулів-детонаторів. Ударні склади на основі тетразену мають низьку бризантність. Капсулі-запальники з такими складами не руйнують своїм вибухом порохіві сповільнювачі. Газоподібні продукти вибуху тетразену містять велику кількість аміаку, який нейтралізує кислі продукти вибуху ударних складів, що є причиною корозії ствола зброї. Тому тетразен застосовується для виготовлення некорозійних складів для патронних капсулів-запальників.

Вихідними компонентами для отримання тетразену служать аміногуанідинсульфат 1-водний (АГС)  $\text{CN}_4\text{H}_8\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і нітрит натрію  $\text{NaNO}_2$ . Вони не володіють вибуховими властивостями. Реакція осадження тетразену має вигляд:

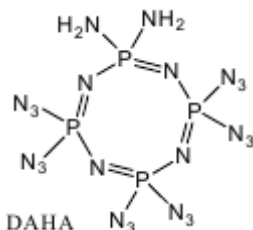


Окремо готують водні розчини АГС і нітриту натрію. Розчин АГС підкислюють оцтовою кислотою. Розчини фільтрують і подають у вимірники. Підігрівають бак осадження, вливають у нього розчин нітриту натрію і доводять температуру розчину до 50–52 °С. Потім зливають розчин АГС через кільце з отворами. Після зливання розчин перемішують протягом 45–60 хвилин, потім охолоджують і зливають на лійку вакуум-фільтра. Продукт фільтрують, промивають кілька разів водою, а потім спиртом. Промитий продукт вивантажують на лоток, сушать і просівають. Усі операції ведуть дистанційно в окремих кабінах. Не допускається підсихання стінок бака осадження. При зупинці в одержанні тетразену бак заливається водою.

## 8.10 Перспективні ініціювальні ВР

Розглянуті вище ініціювальні ВР широко застосовуються у виробництві засобів ініціювання. Перспективні ініціювальні ВР поки не знайшли широкого застосування у зв'язку з труднощами в їх одержанні або дорожнечою вихідних компонентів.

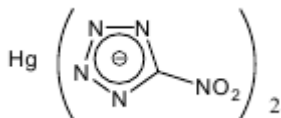
Серед органічних азидів потрібно виділити 1,1-діаміно-3,3,5,5,7,7-гексаазидоциклотетрафосфазен (ДАНА)



За ініціювальною здатністю ДАНА перевершує азид свинцю і має добру сприйнятливість до променя вогню.

Серед похідних тетразолу потрібно зазначити основну свинцеву сіль азотетразолу  $[N_4CN_2CN_4]Pb \cdot PbO \cdot 5H_2O$ . Це кристалічна речовина оранжевого кольору, що не розчиняється в органічних розчинниках, розчиняється в слабких кислотах і лугах. Має більшу чутливість до удару й тертя, ніж гримуча ртуть. Ініціювальною здатністю не володіє. Застосовується як компонент запалювального складу для твердокраплинних високочутливих електрозапальників.

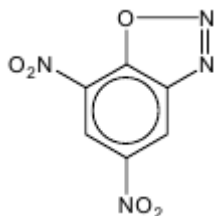
Однією з найбільш ефективних ініціювальних ВР є ртутна сіль нітротетразолу



Це безбарвна кристалічна речовина з температурою спалаху  $268^{\circ}C$ . Володіє чутливістю до всіх видів початкового імпульсу на рівні гримучої ртуті, а ініціювальною здатністю – вище за азид свинцю. Її граничний заряд у чотири рази менший, ніж

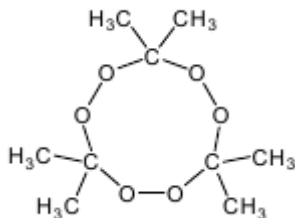
азиду свинцю. Погано розчиняється у воді, розкладається лугами. Запропонована для застосування в засобах ініціювання для ВМС США.

Із діазосполук потрібно зазначити діазодінітрофенол (ДХД)



ДХД – це яскраво-жовті голчасті кристали, не гіроскопічний, у воді практично не розчинний. За чутливістю до удару аналогічний до гримучої ртуті, за ініціувальною здатністю перевершує гримучу ртуть, але нижче азиду свинцю. Є кращим ініціатором для малочутливих бризантних ВР типу пікрату амонію, ніж азид свинцю. Чутливий до променя вогню. На відміну від більшості ініціувальних ВР малотоксичний. Зволожений ДХД втрачає чутливість до удару. Основні недоліки ДХД – здатність перепресовуватися, мала гравіметрична густина, отже, погана сипкість, здатність до електризації під час пересипання. ДХД несумісний з азидом свинцю та іншими азидами. ДХД застосовується в нетоксичних ударних запальних складах і вибухових заклепках.

Серед пероксидів органічних сполук як ініціувальних ВР є цікавим трициклоацетонпероксид ( $-(C(CH_3)_2-O-O-)_3$ )



Трициклоацетонпероксид – це довгі білі кристали у вигляді плоских призмочок. Він добре розчиняється в органічних розчинниках і не розчиняється у воді. Чутливість до удару



менша, ніж в азиду свинцю. Особливо чутливий до тертя і променя вогню. Чутливість до променя вогню не зменшується навіть за значного зволоження. Не кородує метали. Великий недолік – леткість навіть за кімнатної температури. Трициклоацетонпероксид застосовується в деяких сумішевих ініціювальних складах, а також у вигляді розчину в естері для виготовлення об'ємно-детонувальних зарядів.

Серед металевих похідних ацетилену ініціювальні властивості мають похідні важких металів  $C_2Ag_2$ ,  $C_2Cu_2$ ,  $C_2Hg_2$ . Найбільшими вибуховими властивостями володіє ацетиленід срібла. Він чутливий до всіх видів початкового імпульсу і має ініціювальну спроможність на рівні азиду свинцю. Широкого застосування ацетиленіди поки не знаходять унаслідок складності одержання.

## 9 БРИЗАНТНІ ВР

Індивідуальні бризантні ВР становлять переважно органічні речовини, що містять кілька груп  $NO_2$ , пов'язаних безпосередньо з вуглецем  $C - NO_2$  (нітросполуки), через азот  $N - NO_2$  (нітраміни) і через кисень  $O - NO_2$  (нітроестери).

### 9.1 Нітросполуки

Серед нітросполук найбільше практичне значення мають ароматичні полінітросполуки, що мають у своєму складі бензолне кільце і кілька нітрогруп. Це обумовлено їх властивостями, а також відносною легкістю одержання і доступністю сировини. Багато аліфатичних нітросполук також мають вибухові властивості, але лише деякі з них запропоновані для застосування у твердих ракетних паливах як високоенергетичні пластифікатори.

Безпосередній зв'язок нітрогрупи з вуглецевим атомом у нітросполуках є досить міцним. Це обумовлює високу термічну

стабільність навіть полінітросполук. Більшість із них не здатні до мимовільного розкладання й самозаймання. Стійкі вони і до нагрівання. Ароматичні полінітросполуки, як правило, малочутливі до механічних впливів, завдяки чому багато з них застосовується для спорядження артилерійських снарядів.

Ароматичні нітросполуки одержують нітруванням відповідних сполук сірчано-азотною кислотною сумішшю. Одержаний продукт рідко буває чистою речовиною. Зазвичай утворюється кілька ізомерів. Деякі ізомери полінітросполук є шкідливими домішками (несиметричні тринітросполуки). Тому важливе значення має їх розподіл.

Ароматичні мононітросполуки не володіють вибуховими властивостями. Вони виготовляються у великих кількостях, оскільки є проміжними продуктами для виробництва полінітросполук.

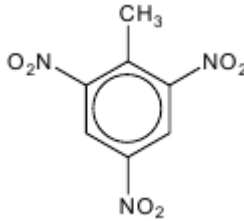
Ароматичні динітросполуки володіють вибуховими властивостями. Деякі з них застосовуються у вибухових сумішах. Самостійного застосування вони майже не знаходять унаслідок малої потужності й поганої сприйнятливості до детонації.

Ароматичні тринітросполуки застосовуються безпосередньо як ВР. В ароматичних тетра-, пента-, гексанітросполуках нітрогрупа пов'язана менш міцно. У результаті ці сполуки більш реакційноздатні, менш стійкі за високих температур, більш чутливі до механічних впливів, тому практичного застосування не мають, хоча з нагромадженням числа нітрогруп у молекулі вибухові властивості посилюються. Наприклад, гексанітробензол – одна з найбільш потужних ВР, але її практичному застосуванню заважає погана гідролітична стійкість.

Усі ароматичні нітросполуки токсичні, причому токсичність знижується зі збільшенням числа нітрогруп.

### 9.1.1 Тротил

Тротил, тринітротолуол, ТНТ – кристалічна речовина світло-жовтого кольору. Тротил, що застосовується на практиці, складається здебільшого із симетричного 2,4,6-тринітротолуолу, або  $\alpha$ -ізомеру



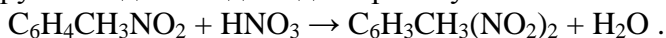
Головна перевага тротилу полягає в тому, що, будучи досить сильною бризантною ВР, він має порівняно малу чутливістю до механічних впливів. Це дозволяє застосовувати його для спорядження всіх видів боєприпасів. Тротил легко спалахує, але його горіння не переходить у детонацію. При підвищенні температури його чутливість до удару підвищується. Він не реагує на простріл гвинтівковою кулею. Очищений тротил має високу фізичну та хімічну стійкість. Його вибухові властивості зберігаються навіть під час тривалого, в десятки років, зберігання. Тротил легко пресується і дає виливки хорошої якості. Сприйнятливість до детонації литого тротилу менша, ніж пресованого, тому для підриву литого тротилу використовують проміжні детонатори з пресованого тротилу. Обмежена реакційна здатність тротилу дозволяє готувати на його основі вибухові суміші та сплави. Найбільш широке застосування мають суміші тротилу з аміачною селітрою. У вигляді сплавів тротил застосовується переважно з гексогеном, а іноді ще додатково з домішкою алюмінієвої пудри. Тротил практично не розчиняється у воді. Це полегшує промивку його водою від кислот. Він добре розчиняється в органічних розчинниках – азотній та сірчаній кислотах. Це використовується при очищенні тротилу перекристалізацією з азотної кислоти. Тротил взаємодіє з водними й спиртовими розчинами лугів, утворюючи

забарвлені комплекси, що називаються тротилати. Їх чутливість до механічних і теплових впливів близька до чутливості ініціювальних ВР, тому під час промивання тротилу не можна застосовувати содові розчини, а також змішувати його з нітратами калію і натрію.

Швидкість детонації тротилу – 6 800 м/с, температура початку розкладання – 160 °С, тому його не можна застосовувати в термостійких засобах ініціювання. З технічними металами тротил не взаємодіє і може застосовуватися в оболонці з будь-якого металу. Сонячне світло діє на тротил, викликаючи його потемніння та зміну властивостей, головним чином температури твердіння. Це пов'язано з фотоізомеризацією.

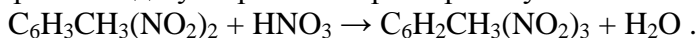
Одержують тротил або тристадійним, або безперервним протитечійним нітруванням толуолу сірчано-азотною кислотною сумішшю. На першій стадії виходить мононітротолуол  $C_6H_5CH_3 + HNO_3 \rightarrow C_6H_4CH_3NO_2 + H_2O$ .

На другій стадії виходить динітротолуол



При нітруванні технічного мононітротолуолу, що є сумішшю трьох ізомерів, виходить технічний динітротолуол, що складається із суміші шести ізомерів. При цьому 2,4- і 2,6-динітротолуоли виходять з орто- і паранітротолуолу. Решта чотири ізомери є продуктами нітрування метанітротолуолу і їх вміст у технічному динітротолуолі визначається кількістю метанітротолуолу у вихідному продукті. Технічний динітротолуол складається головним чином з ізомерів 2,4- та 2,6-.

На третій стадії утворюється тринітротолуол



Нітрування технічного динітротолуолу, що складається з шести ізомерів, призводить до одержання технічного тринітротолуолу, що також складається із шести ізомерів. При цьому 2,4- і 2,6-динітротолуоли дають лише симетричний 2,4,6-тринітротолуол, якого в технічному тринітротолуолі близько 95 %. Решта чотири ізомери динітротолуолу дають п'ять

несиметричних ізомерів тринітротолуолу. Таким чином, вміст несиметричних ізомерів тринітротолуолу визначається вмістом метанітротолуолу в мононітротолуолі.

Взаємодія  $\alpha$ -тринітротолуолу і його несиметричних ізомерів із водним розчином сульфату натрію  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  проходить по-різному. За кімнатної температури  $\alpha$ -тринітротолуол реагує із сульфатом натрію дуже повільно з утворенням комплексної сполуки, яка при розведенні водою розпадається на вихідні продукти. Несиметричні ізомери тринітротолуолу легко взаємодіють із водним розчином сульфату натрію навіть за низької температури, перетворюючись у розчинні у воді натрієві солі динітротолуолсульфокислоти. На цій реакції базується очищення тротилу від несиметричних ізомерів.

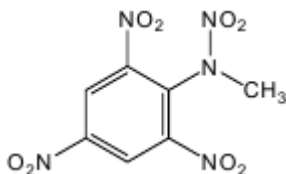
Температура плавлення чистого  $\alpha$ -тринітротолуолу –  $80,8\text{ }^\circ\text{C}$ . Домішки, що містяться в тротилі, знижують температуру плавлення до  $75\text{--}77\text{ }^\circ\text{C}$ , утворюючи з  $\alpha$ -тринітротолуолом багатокомпонентні евтектичні суміші з низькою температурою плавлення. Деякі із цих сумішей за звичайної температури рідкі і мають маслоподібний вигляд. Їх називають тротиловим маслом. Під час зберігання боеприпасів, споряджених тротилом-сирцем, спостерігається витікання (ексудація) тротилового масла. Ексудації тротилового масла можна запобігти введенням ефірів целюлози. Такі домішки дозволяють виключити стадію очищення тротилу. Однак неочищений тротил можна застосовувати лише для виготовлення виробів, призначених для швидкого використання. Тротил, що йде для спорядження боеприпасів, що підлягають тривалому зберіганню як мобілізаційного запасу, повинен бути обов'язково підданий очищенню.

## 9.2 Нітраміни

У нітрамінах нітрогрупи пов'язані з азотом аміногрупи. Це, як правило, потужні й досить чутливі до механічних впливів ВР. Вони знаходять широке застосування як бризантні ВР.

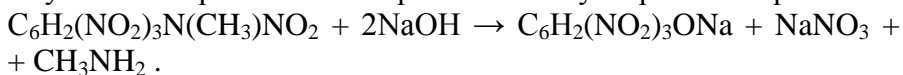
## 9.2.1 Тетрил

Тетрил,  $C_6H_2(NO_2)_3N(CH_3)NO_2$ , 2,4,6-тринітрофеніл-N-метилнітрамін, належить до ароматичних нітрамінів і є кристалічною речовиною білого кольору з температурою плавлення  $130^{\circ}C$  і швидкістю детонації 7 500 м/с за густини  $1,63 \text{ г/см}^3$



Тетрил більш потужна ВР, ніж тротил. Його стійкість дещо нижча, ніж тротилу та інших нітросполук, але достатня для довготривалого зберігання у звичайних умовах. Чутливість тетрилу до удару вища, ніж у тротилу. Внаслідок великої чутливості до механічних впливів він не придатний для спорядження артилерійських боєприпасів. Тетрил більш сприйнятливий до детонації, ніж тротил, тому тетрил застосовується головним чином для спорядження детонаторів, проте останнім часом він витісняється більш потужною ВР ТЕН.

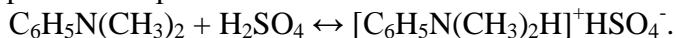
Тетрил не є гігроскопічним, погано розчиняється у воді. Очищений тетрил на метали не діє і не взаємодіє з аміачною селітрою. Технічний тетрил через домішки пікринової кислоти коридує сталь і несумісний з аміачною селітрою. Тетрил реагує з лугами та карбонатами натрію і калію з утворенням піратів:



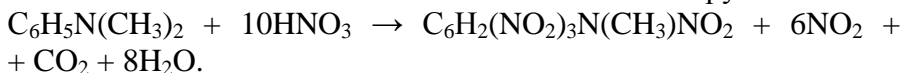
Зі спиртовими розчинами алкоголятів тетрил утворює комплексні сполуки подібно тротилу, які за чутливістю до удару подібні до гримучої ртуті. Тетрил більш отруйна і токсична речовина, ніж тротил.

У промисловості тетрил отримують двома способами з диметиланіліну або динітрохлорбензолу і метиламіну. За

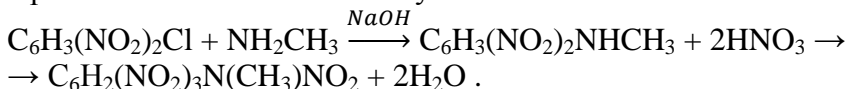
першим способом диметиланілін спочатку обробляють концентрованою сірчаною кислотою



Отримання сульфату диметиланіліну дуже відповідальна реакція, від якості проведення якої залежать вихід тетрилу і безпека процесу. Потім сульфат диметиланіліну нітрують концентрованою азотною кислотою. При цьому проходять дві реакції нітрування й окиснення. Нітруванню піддається вільний диметиланілін, що знаходиться в рівновазі з його сірчаною кислотою сіллю. Окисненню піддається одна з метильних груп, на місце якої повинна стати нітрогрупа. Наприкінці нітрування кислотна суміш розбавляється реакційною водою й окиснювальні процеси посилюються і починається окиснення метильної групи:

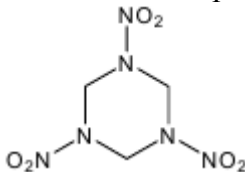


Отримання тетрилу з динітрохлорбензолу і метиламіну складається з отримання динітрометиланіліну і його нітрування сірчано-азотною кислотною сумішшю:



## 9.2.2 Гексоген

Гексоген,  $(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_3$ , циклотриметилентринітрамін, 1,3,5-тринітро-1,3,5-триазациклогексан, міжнародна аббревіатура RDX належить до гетероциклічних нітрамінів



Гексоген – це кристалічна речовина білого кольору без запаху і смаку, є сильною отрутою, його температура плавлення –  $205^\circ\text{C}$ . Гексоген є однією з найбільш сильних ВР, його швидкість детонації –  $8\,360\text{ м/с}$  за густини  $1,7\text{ г/см}^3$ . Він має

високу чутливість до удару, при сильному ударі може детонувати. Тому часто для зниження чутливості гексоген флегматизують воскоподібними речовинами. Також гексоген чутливий до іскри й електризується. Останніми роками освоюється випуск так званого малочутливого гексогену IRDX. Унаслідок особливого режиму перекристалізації отримують кристали сферичної форми, чутливість яких значно менша, ніж у кристалів гексогену, що перекристалізовані звичайним способом.

Гексоген погано розчиняється у воді, етиловому спирті й слабкій азотній кислоті. Добре розчиняється в ацетоні та концентрованій азотній кислоті. Розкладається лугами та розведеними кислотами (особливо сірчаною кислотою) під час нагрівання. З нітрогліцерином гексоген утворює пластичну масу, в розплавленому тротилі розчиняється. У концентрованій азотній кислоті на холоді гексоген розчиняється без розкладання і може бути осаджений із неї простим розведенням водою. Із металами гексоген не реагує.

На сьогодні гексоген застосовується для виготовлення деяких видів капсулів-детонаторів, проміжних детонаторів, детонувальних шнурів й особливо широко для виготовлення різних боєприпасів у сумішах із тротилом, флегматизаторами, алюмінієвою пудрою, у пластичних ВР та інших.

Одержують гексоген двома методами: окиснювальним і оцтовоангідридним. В обох методах вихідною речовиною є уротропін  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ . За окиснювальним методом одержання гексогену проводять пряме нітрування уротропіну концентрованою азотною кислотою



Для безпеки температура нітрування не повинна перевищувати 20 °С. До азотної кислоти додають уротропін, дають витримку не більше години і розбавляють водою до концентрації кислоти близько 50 %, у якій гексоген практично нерозчинний.

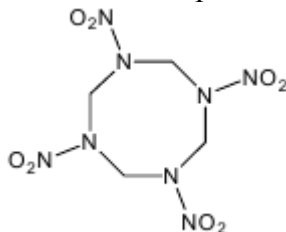


За оцтовоангідридним методом гексоген одержують нітруванням уротропіну в льодяній оцтовій кислоті за наявності оцтового ангідриду сумішшю азотної кислоти і нітрату амонію. Цей метод вимагає меншої кількості реагентів і дуже зручний для організації безперервного процесу. Реакція йде за схемою  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 3\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{HNO}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_2\text{NNO}_2)_3 + 15\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Спочатку окремо змішують уротропін та оцтову кислоту і готують суміш азотної кислоти і нітрату амонію. Потім додають компоненти в підігрітій розчин оцтового ангідриду. Після цього суміш розбавляється водою, гексоген відфільтровується й очищується від домішок перекристалізацією з ацетону.

### 9.2.3 Октоген

Октоген,  $(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_4$ , циклотетраметилентетранітрамін, 1,3,5,7-тетранітро-1,3,5,7-тетразациклоктан, міжнародна аббревіатура НМХ належить до гетероциклічних нітрамінів

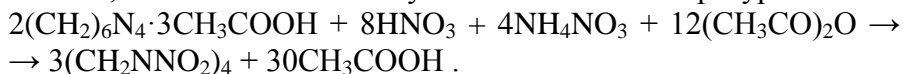


Октоген – це біла кристалічна речовина, існує в чотирьох кристалічних модифікаціях:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  і  $\delta$ . Найбільш стійка і стабільна за звичайних температур  $\beta$ -модифікація. Модифікації  $\alpha$  і  $\gamma$  мають чутливість до удару на рівні ініціювальних ВР, а  $\delta$  нестабільна за звичайних температур. На практиці використовується лише найстабільніша й найменш чутлива  $\beta$ -модифікація. Октоген є найбільш потужною із ВР, що масово випускаються. Швидкість його детонації – 9 100 м/с за густини 1,89 г/см<sup>3</sup>. Спочатку октогеном цікавилися лише як побічним продуктом під час отримання гексогену. Однак октоген, маючи всі переваги гексогену, вигідно відрізняється від нього більш

високою термостійкістю (температура плавлення з розкладанням 280 °С), більшою густиною і відповідно кращими вибуховими характеристиками. Октоген значно стійкий, ніж гексоген. Це малоактивна речовина. Він практично не розчиняється в спиртах і воді. Розчинність в ацетоні гірша, ніж гексогену. На цьому базується перекристалізація октогену з ацетону для одержання дрібнодисперсного октогену, що застосовується для виготовлення детонувального складу для хвилеводу. Октоген розкладається концентрованими кислотами і розчинами лугів в ацетоні. Він світлостійкий і з металами не реагує.

Завдяки високій термостійкості октоген застосовують у снарядах швидкострільних гармат і термостійких засобах ініціювання (термостійкі капсулі-детонатори і детонувальні шнури), а також як потужну ВР у різних боєприпасах у сумішах із флегматизаторами, алюмінієм, полімерами, тротилом.

Октоген одержують із тих самих вихідних речовин, що й гексоген, за оцтовоангідридним методом. Змінюючи співвідношення між компонентами, порядок їх змішування і температуру, можна зрушити процес у бік переважного утворення або октогену, або гексогену. Більшому виходу октогену сприяють більший вміст оцтового ангідриду і нітрату амонію, менша кислотність суміші й менша температура:



### 9.3 Нітроетери

До нітроетерів належать органічні сполуки, в яких нітрогрупа пов'язана з вуглецем через атом кисню С-О-NO<sub>2</sub>. Низька енергія зв'язку О-NO<sub>2</sub> у нітроетерах пояснює їх низьку термічну стійкість. Це потужні ВР із підвищеною чутливістю до механічних впливів. Проте вони мають ключове значення під час виробництва бездимних порохів (нітроцелюлоза,

нітрогліцерин) і виробництва ВР із малим критичним діаметром (ТЕН).

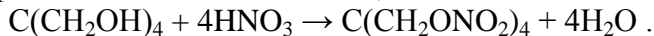
### 9.3.1 ТЕН

ТЕН,  $C(CH_2ONO_2)_4$ , пентаеритриттетранітрат, міжнародна аббревіатура PETN є азотнокислим етером багатоатомного спирту пентаеритриту  $C(CH_2OH)_4$ . Це біла кристалічна речовина з температурою плавлення  $141\text{ }^{\circ}\text{C}$ , потужна і чутлива ВР. Швидкість детонації  $8\,590\text{ м/с}$  за густини  $1,77\text{ г/см}^3$ . Він має високу чутливість до удару, детонує від стандартного капсуля-детонатора навіть при вмісті  $40\%$  води, запалюється важко. Запалений у невеликій кількості ТЕН згорає спокійно. Він детонує при ударі, чутливий до електричної іскри і здатний наелектризовуватися.

ТЕН не є гігроскопічним, слабо розчиняється у воді, добре в ацетоні. Розчини лугів і розбавлені кислоти гідролізують ТЕН, концентровані кислоти викликають його переетерифікацію. ТЕН досить стійкий і перевершує за стійкістю багато нітроетерів. Із металами ТЕН не реагує.

ТЕН широко застосовується для виробництва капсулів-детонаторів і детонувальних шнурів, а також як компонент вибухових пінопластів, що використовуються для вибухового зварювання і штампування.

Отримують ТЕН нітруванням пентаеритриту концентрованою азотною кислотою, вільною від оксидів азоту:



При нітруванні необхідно стежити, щоб температура не перевищувала  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , оскільки може утворитися суміш чутливих нітроетерів. ТЕН знаходиться частково в розчиненому стані, тому суміш виливають у воду з льодом, кристали відфільтровують і промивають водою. ТЕН, як і всі інші нітроетери, необхідно ретельно очищати від кислот. Будь-які домішки кислоти призводять до повільного самочинного розкладання продукту в процесі зберігання. Тому для повного

видалення домішок ТЕН піддається спеціальній стабілізації – кип'ятінню із содовим розчином (содовій варці) й перекристалізації.

## Список літератури

1. Андреев К. К. Теория взрывчатых веществ / К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. – М. : ОБОРОНГИЗ, 1960. – 595 с.
2. Физика взрыва / под ред. Л. П. Орленко. – изд. 3-е, испр. – в 2 т. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2004. – Т. 1. – 832 с.
3. Баум Ф. А. Физика взрыва / Ф. А. Баум, К. П. Станюкович, Б. И. Шехтер. – М. : ФМ, 1959. – 801 с.
4. Горст А. Г. Пороха и взрывчатые вещества / А. Г. Горст. – М. : Машиностроение, 1972. – 208 с.
5. Зеленкин В. Г. Теория горения и взрыва / В. Г. Зеленкин, С. И. Боровик, М. Ю. Бабкин. – Челябинск : Издательский центр ЮУрГУ, 2011. – 166 с.
6. Багал Л. И. Химия и технология иницирующих взрывчатых веществ / Л. И. Багал. – М. : Машиностроение, 1975. – 456 с.
7. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ / Е. Ю. Орлова. – Л. : Химия, 1981. – 312 с.

Навчальне видання

**Тимофіїв** Сергій Владиславович

## **ЕНЕРГОНАСИЧЕНІ МАТЕРІАЛИ ТА ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ФІЗИКИ**

*Конспект лекцій*

для студентів спеціальності 7.05130108

«Хімічні технології високомолекулярних сполук  
за напрямом підготовки 6.051301 «Хімічна технологія»  
денної та заочної форм навчання

Відповідальний за випуск С. В. Тимофіїв  
Редактор Н. А. Гавриленко  
Комп'ютерне верстання С. В. Тимофіїва

Підп. до друку 13.06.2016, поз.  
Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 7,67. Обл.-вид. арк. 6,12. Тираж 30 пр. Зам. №  
Собівартість вид. грн к.

Видавець і виготовлювач  
Сумський державний університет,  
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.