

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
**Бийский технологический институт (филиал)**  
федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего профессионального образования  
«Алтайский государственный технический университет  
им. И.И. Ползунова»

Е.А. Петров

**ТЕХНОЛОГИЯ СМЕСЕВЫХ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

Конспект лекций для студентов специальностей  
240301.65 «Химическая технология органических соединений азота»  
и 240302.65 «Химическая технология полимерных композиций,  
порохов и твёрдых ракетных топлив»

Бийск  
Издательство Алтайского государственного технического  
университета им. И.И. Ползунова  
2014

УДК 66(0.42)

ПЗ0

Рецензент: Н.И. Попок, д. т. н., нач. лаб. ОАО «ФНПЦ «Алтай»

**Петров, Е.А.**

ПЗ0

Технология смесевых энергонасыщенных материалов: конспект лекций для студентов специальностей 240301.65 «Химическая технология органических соединений азота» и 240302.65 «Химическая технология полимерных композиций, порохов и твёрдых ракетных топлив» / Е.А. Петров; Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск. Изд-во Алт. гос. тех. ун-та, 2014. – 71 с.

В конспекте лекций «Технология смесевых энергонасыщенных материалов» изложены: основные характеристики, классификация, требования к проектированию, особенности взрывчатого превращения смесевых энергонасыщенных материалов, более подробно представлены аммиачно-селитренные, высокопредохранительные, эмульсионные взрывчатые вещества. Помимо конкретных рецептур и свойств взрывчатых веществ различных классов в конспекте лекций представлены основы технологии их получения.

Конспект лекций предназначен для студентов и преподавателей химико-технологических и смежных вузов.

УДК 66(0.42)

Рассмотрен и одобрен  
на заседании кафедры ХТЭМИ.  
Протокол № 01 от 15.09.2014 г.

© Петров Е.А., 2014  
© БТИ АлтГТУ, 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

1 Введение в курс. Назначение. Классификация СЭМ .....	4
Лекция 1 .....	4
1.1 Промышленные ВВ. Назначение. Классификация .....	4
1.2 Основы проектирования ВВ. Основные физико-химические свойства и требования, предъявляемые к ВВ .....	7
1.3 Токсичные свойства ВВ .....	9
1.4 Взрывчатые характеристики. Особенности детонационного превращения ВВ .....	10
2 Промышленные ВВ. Состав. Технология. Свойства. Применение ...	14
Лекция 2 .....	14
2.1 Аммиачно-селитренные ВВ. Классификация. Назначение и свойства .....	14
2.2 Порошкообразные аммиачно-селитренные ВВ .....	17
2.3 Гранулированные ВВ .....	17
2.4 Современные ВВ и тенденции их развития .....	19
2.5 Водостойчивые ВВ .....	21
2.6 Нитроэфирсодержащие промышленные ВВ .....	23
2.7 Свойства нитроэфиров .....	26
3 Промышленные ВВ специального назначения. Состав. Технология. Свойства. Применение .....	29
Лекция 3 .....	29
3.1 Высокопредохранительные ВВ .....	29
3.2 Теория предохранительных ВВ .....	30
3.3 Скорость детонации и ударные волны .....	32
3.4 Катализ и ингибирование взрывных реакций окисления горючих газов .....	33
3.5 Селективно-детонирующие ВВ .....	34
3.6 Принципы построения предохранительных ВВ .....	35
3.7 Горючесть высокопредохранительных ВВ .....	41
3.8 Водостойчивость предохранительных ВВ .....	42
3.9 ВВ для синтеза и получения наноматериалов .....	43
3.10 ВВ для упрочнения, резки и сварки металлов взрывом .....	63
4 Пороха и топлива. Рецептатура. Технология. Свойства. Применение .....	66
Лекция 4 .....	66
4.1 Пороха. Классификация .....	66
4.2 Смесевые твердые топлива. Механизм горения и факторы, влияющие на скорость горения .....	67
4.3 Пиротехнические составы .....	69

# 1 ВВЕДЕНИЕ В КУРС. НАЗНАЧЕНИЕ. КЛАССИФИКАЦИЯ СЭМ

## Лекция 1

### 1.1 Промышленные ВВ. Назначение. Классификация

Термином «взрыв» пользуются, когда говорят о скачкообразных изменениях, происходящих в природе. В узком физическом смысле *взрывом* называют очень быстрое выделение энергии, связанной с внезапным изменением состояния вещества. Переход энергии при взрыве из потенциальной в кинетическую связан с образованием ударной волны и совершением механической работы. Источником взрыва могут быть: электрическая, атомная, кинетическая, тепловая и химическая энергия.

В народном хозяйстве в основном используется химический взрыв, производимый ВВ.

*Взрывчатыми веществами* называют вещества, способные к крайне быстрому самораспространяющемуся химическому превращению с выделением тепла и образованием газообразных продуктов. Взрывная реакция, или детонация, распространяется с постоянной скоростью, не требует дополнительного подвода энергии. Энергия при взрыве выделяется за счет химической реакции окисления элементов (С, Н, Ме) кислородом, входящим в состав компонентов ВВ. Детонация возникает в ВВ при внешнем воздействии (нагрев, трение, удар) и представляет собой процесс перемещения по ВВ с постоянной сверхзвуковой, а это несколько километров в секунду, узкой зоны химической реакции с крутым скачком давления на фронте. В результате исключительной кратковременности химического превращения ВВ при детонации, нагретые до нескольких тысяч градусов газообразные продукты реакции, находящиеся в объеме исходного вещества, развивают давление в сотни тысяч атмосфер. Стремясь к расширению, они совершают работу и образуют в окружающей среде ударные волны.

Например, при взрыве 1 кг аммонита, занимающего объем 1 л, образуется около 890 л газообразных продуктов. Но при этом выделяется около 1000 ккал тепла, которые нагревают газы до 2600 °С. При этой температуре объем нагретых газов будет занимать 9367 л, т. е. в литре ВВ потенциально заложено 10000 л продуктов реакции, которые создают огромное давление. При таком перепаде давления расширение газообразных продуктов имеет характер удара, способного разрушить прочные преграды.

Скорость выделения энергии происходит со скоростью близкой к космической, некоторые бризантные ВВ превосходят первую космическую скорость (8 тыс. м/с). Поэтому работа взрыва или мощность взрыва измеряется миллионами лошадиных сил. Мощность 1 кг

аммонита соответствует 225 миллионов лошадиных сил (человек 0,2 л. с.) с учетом потерь 0,5.

Таким образом, отличительным признаком взрыва ВВ являются: высокая объемная концентрация энергии, большая сверхзвуковая скорость выделения энергии, экзотермичность процесса, образование газообразных продуктов.

Энергия ВВ – вид своеобразной энергии, так как легко дозируется, для ее транспорта не нужны стационарные коммуникации, а ее способность совершать работу исключает необходимость в сложных рабочих машинах. Ее высокая концентрация и огромные мощностные характеристики определили и особую сферу использования ВВ, где другие источники энергии малоэффективны.

В настоящее время мировое потребление ВВ в мирных целях составляет более 6,5 млн т в год (США – 2 млн т; Россия – 0,6; Китай – 0,4; Европа – 0,5). Более 80 % используется в горной промышленности. Примерно 10 % расходуются на крупные направленные взрывы в строительстве, остальные на мелкомасштабные и ювелирные по исполнению в различных технологических процессах:

- сварка и упрочнение взрывом (металл и неметалл);
- штамповка взрывом (зубные протезы);
- полимеризация полимеров из мономеров, резин из каучуков без сшивки);
- ихтиология (очистка водоемов от хищников, крепление якорей, прочно посаженных в грунт);
- тушение нефтескважин, локализация лесных пожаров;
- ликвидация ледяных заторов на реках;
- синтез алмазов и новых материалов в ультрадисперсном состоянии.

Эффективность и безопасность различных видов взрывных работ в значительной степени зависит от свойств применяемых ВВ. Многообразие условий применения и широкий диапазон технических требований к промышленным ВВ обуславливают различия их по химическому составу, физическим и взрывчатым свойствам.

Классифицируют ВВ по физическому состоянию (твердые, жидкие, смешанные, порошкообразные, гранулированные):

- по чувствительности (инициирующие, вторичные);
- по форме химического превращения ВВ (горение, взрывное горение, детонация);
- по назначению (открытые работы, подземные, специальные);
- по составу (индивидуальные и смесевые).

Промышленные ВВ в основном представлены смесевыми ВВ, содержащими, как правило, окислитель и горючие. По сравнению с индивидуальными ВВ имеют ряд преимуществ:

- более экономичны при изготовлении;

– позволяют регулировать состав продуктов и тепловые эффекты взрыва;

– безопасные в изготовлении и применении.

*Недостатки:*

– низкая детонационная восприимчивость;

– низкая физическая стабильность;

– низкий гарантийный срок хранения, т. е. потеря своих служебных характеристик с течением времени.

В качестве окислителей применяют минеральные соли, способные при разложении выделять свободный кислород. К ним относятся соли кислот:

– *азотной* (нитраты аммония, натрия, калия, кальция и т. д.);

– *хлорной* (перхлораты аммония, натрия, калия);

– *хлорноватой* (хлорат калия), а также другие окислители, сравнительно мало применяющиеся на практике: жидкий кислород, окислы азота, азотная кислота.

В качестве горючего используются:

– высококалорийные органические соединения (жидкие и твердые нефтепродукты, различные виды целлюлозы);

– индивидуальные ВВ с отрицательным кислородным балансом, выделяющие при своем разложении горючие газы (СО, Н, СН<sub>4</sub>) и сажу;

– металлы и их соединения, сплавы (Al, Fe Si и др).

Классификация промышленных ВВ в общем виде показана на схеме (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Классификация промышленных ВВ

## 1.2 Основы проектирования ВВ. Основные физико-химические свойства и требования, предъявляемые к ВВ

В химии известно большое число химических соединений и смесей, которые способны под действием внешнего импульса взрываться. Но к промышленным ВВ относятся только те, которые достаточно безопасны в изготовлении и обращении, эффективны в применении, технически и экономически доступны в изготовлении, не изменяющие своих физических и химических свойств при длительном хранении и применении.

Взрыв можно уподобить своеобразной тепловой машине, в которой потенциальная химическая энергия преобразуется в тепловую, а затем в механическую работу, которые совершают в окружающей среде нагретые и сжатые продукты взрыва. Теплота взрывчатого превращения или теплота взрыва является одной из главных характеристик взрывчатого вещества. Она характеризует ВВ как источник энергии и определяет его работоспособность и параметры детонации.

Для расчета теплоты взрыва пользуются законом Гессе, основанном на первом начале термодинамики, и вычисляют ее по следующему выражению:

$$Q_{\text{взр}} = \sum Q_{\text{ПВ}} - \sum Q_{\text{ВВ}}, \quad (1)$$

где  $Q_{\text{взр}}$  – теплота взрыва;

$\sum Q_{\text{ПВ}}$  – теплота образования продуктов взрыва;

$\sum Q_{\text{ВВ}}$  – теплота образования взрывчатых веществ или компонентов взрывчатой смеси.

Важность теплоты взрыва для детонационных процессов можно увидеть из следующих выражений для скорости, давления и температуры детонации:

$$D = \sqrt{2(n^2 - 1)Q_V}, \quad (2)$$

где  $D$  – скорость детонации;

$n$  – показатель политропы;

$Q_V$  – объем газов.

$$P = \frac{\rho_0 D^2}{n + 1}, \quad (3)$$

где  $P$  – давление детонации;

$\rho_0$  – плотность ВВ;

$D$  – скорость детонации;

$n$  – показатель политропы.

$$T = \frac{Q_{\text{взр}}}{c_V}, \quad (4)$$

где  $T$  – температура взрыва;

$Q_{\text{взр}}$  – теплота взрыва;

$c_V$  – теплоемкость газов

При проектировании ВВ необходимо знать, какую работу должны совершать расширяющиеся газы.

Многочисленные формы механической работы удобно объединить в две основные группы: фугасные и бризантные.

К фугасным относят образование полости в грунте, выброс породы или разрушения, производимые воздушной ударной волной. Фугасное действие определяется работоспособностью, зависящей от теплоты взрыва, состава продуктов взрыва и степени их расширения и практически не зависит от  $D$ . К бризантным формам работы относят такие, в которых проявляется дробящее или пробивающее действие. Бризантное действие сильнее, чем больше перепад давления на фронте детонационной волны. И оно больше, чем больше начальная плотность и скорость детонации.

Основная форма работы промышленных ВВ, как правило, связана с фугасным действием. Поэтому, чем больше теплота взрыва, объем газообразных продуктов, тем эффективнее промышленное ВВ.

На примере взрывчатых характеристик рассмотрим, что разбавление тротила более слабым взрывчатым веществом (аммиачной селитрой) не снизило эффективность такого ВВ, а введение высокоэнергетических металлов повышает работоспособность ВВ (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Некоторые характеристики взрывчатых веществ

Состав	КБ, %	$Q_V$ , ккал/кг	$V$ , л/кг	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	$B$ , мм	$D$ , км/с
Тротил	–74	1000	750	285	16	6,5–7,0
Аммонит 6ЖВ 79/21	–0,53	1030	895	360–380	14–16	3,6–4,8
Гранулит АС-8 (АI-8 масло 3)	0,34	1248	847	410–430	24–28	3,0–3,6

При проектировании ВВ важными требованиями, помимо создания специального эффекта, являются также обеспечение физико-химической стабильности и безопасности к механическим воздействиям. Под химической стабильностью подразумевают сохранение химического состава и связанные с ним физико-химические и взрывчатые свойства в течение гарантийного срока хранения (ГСХ).

Как правило, промышленные ВВ являются стойкими, если прирост давления продуктов разложения ВВ при  $t_0 = 60\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч выходит на плато и не превышает 50 мм рт. ст. (рисунок 1.1).

Физическую стабильность ВВ определяют следующие характеристики: увлажняемость, слеживаемость, уплотняемость, расслаивание, летучесть.

Увлажняемость – способность материалов поглощать влагу из окружающей атмосферы. Из солей, применяемых в производстве промышленных ВВ, к сильно гигроскопичным относятся:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – 44 %;  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 62,7 %; к умеренно гигроскопичным  $\text{NaNO}_3$  – 78,5 %; к малогигроскопичным  $\text{KNO}_3$  – 92 %. Гигроскопическая точка большинства ВВ составляет 60–68 %. Поэтому в большинстве климатических районов они способны при отсутствии влагозащитной упаковки увлажняться. Увлажнение нарушает физическую стабильность ВВ: способствует слеживанию, снижает сыпучесть, водоустойчивость и ухудшает детонационную способность. Для снижения увлажняемости в состав вводят технологические гидрофобные добавки, такие как соли жирных кислот (стеараты), гранулированные ВВ обладают меньшей увлажняемостью, чем порошкообразные ВВ. Гарантийный срок хранения промышленных ВВ, как правило, в бумажных мешках составляет 6 мес., в полиэтиленовых мешках – до 12 мес.

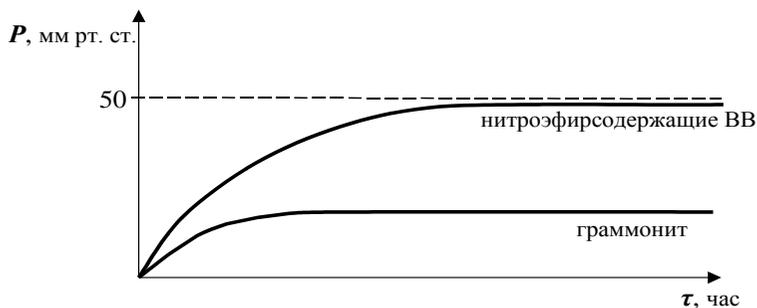


Рисунок 1.1 – Зависимость давления, создаваемого газообразными продуктами, выделившимися при разложении ВВ, от времени термостатирования при  $60\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$

### 1.3 Токсичные свойства ВВ

Ядовитые газы (такие как угарный газ  $\text{CO}$  и окислы азота) в больших или меньших количествах образуются при взрыве всех промышленных ВВ. Состав продуктов взрыва в сильной степени зависит от кислородного баланса ВВ (таблица 1.2). Промышленные ВВ с положительным КБ образуют при взрыве окислы азота, причем их

количество возрастает с увеличением избытка кислорода в составе. При отрицательном балансе образуется токсичная окись углерода и в большем количестве, чем меньше КБ.

Таблица 1.2 – Состав продуктов взрыва

ТНТ	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	КБ, %	СО, л/кг	NO, N <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> , кг
37,7	62,4	–	–15,3	125	2,7
22	78	–	–0,7	30,4	5,5
17,6	82,4	–	+3,5	20	13,3
17,6	62,4	20	+7,5	16,6	5,3

Пути борьбы: проектировать ВВ с КБ близким к 0; повышать полноту химического превращения за счет увеличения дисперсности компонентов, увеличения иницирующего импульса, диаметра заряда; а также введение в состав солей или окислов щелочных металлов, которые каталитически воздействуют на вторичные реакции с ПВ с участием окислов азота.

Чувствительность к механическим воздействиям. Как правило, промышленные ВВ, не содержащие взрывчатых сенсibilизаторов имеют следующие характеристики, введение индивидуальных ВВ и металлов повышает их (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Чувствительность к механическим воздействиям смесевых ВВ

Чувст. к удару	Чувст. к трению, кг/см <sup>2</sup>	ВВ
4–8 %	3000, более	динамоны
12–16 %	2500–3000	аммониты
16–32 %	2000	содержащие металлические порошки
40–60 %	1200–1500	содержащие гексоген
70–100 %	900–1500	содержащие н/э

#### 1.4 Взрывчатые характеристики. Особенности детонационного превращения ВВ

Главная особенность промышленных ВВ состоит в том, что они являются физически и химически неоднородными системами, с разной химической активностью компонентов (нитроглицерин, гексоген, аммиачная селитра, горючие материалы, не принимающие участия в химических реакциях, а претерпевающие лишь фазовые переходы: соли, пламегасители, вода и др.).

Поэтому ВВ являются и кинетически неоднородными системами.

В отличие от индивидуальных ВВ, для которых характерен преимущественно одностадийный переход в ПВ, химические реакции при взрыве ПВВ происходят в несколько стадий. Типичной для них схемой является первоначальное разложение или газификация в детонационной волне исходных компонентов и последующее взаимодействие продуктов разложения между собой или с веществами, не претерпевающими на первой стадии химических или фазовых превращений (А1).

Многостадийность приводит к усилению по сравнению с индивидуальными ВВ зависимости критических условий распространения ( $d_{кр}$ , минимальный инициирующий импульс) и параметров детонации при  $D < D_u$  от состава и размера частиц компонентов.

Критический и предельный диаметр детонации у смесевых ВВ больше, чем у индивидуальных, зависит от дисперсности и химсостава, наличия оболочки (рисунок 1.2).

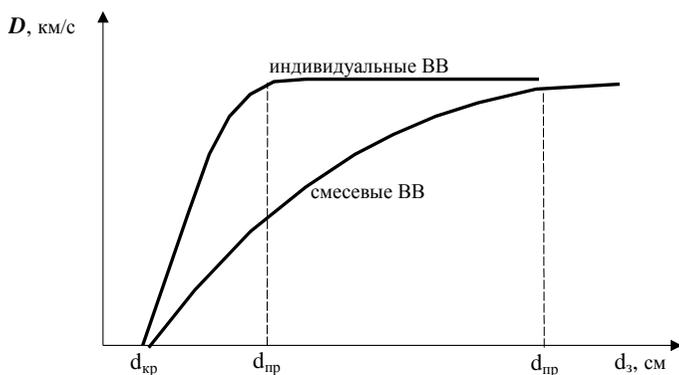


Рисунок 1.2 – Скорость детонации в зависимости от диаметра заряда

Таблица 1.4 – Критический диаметр промышленных ВВ

Гротил	8–10
Аммонит 6ЖВ	10–12
Граммонит 79/21	40–60
Игданит	100–120

Все грубодисперсные ВВ имеют больший критический диаметр, чем порошкообразные того же состава. Это необходимо учитывать при ведении взрывных работ. Химический состав с уменьшением ТНТ в составе аммонита до 5 %, увеличивает критический диаметр до 25 мм.

Наличие оболочки уменьшает  $d_{кр}$  и  $d_{пр}$  (влияние оказывает главным образом ее инерционность и прочность), но не увеличивает идеальную скорость детонации для конкретного ВВ.

Аммиачная селитра детонирует в зарядах диаметром 300 мм:  
 стеклянная оболочка..... 100 мм  
 в слое воды..... 40 мм  
 в стальной оболочке (20 мм)..... 7 мм

Плотность ВВ по разному влияет на скорость детонации однокомпонентных ВВ и смесевых ВВ. Для индивидуальных ВВ  $D$  увеличивается с увеличением плотности до максимальных значений. Смесевые ВВ имеют критическую плотность, при которой скорость детонации максимальна. При дальнейшем увеличении плотности происходят отказы (рисунок 1.3).

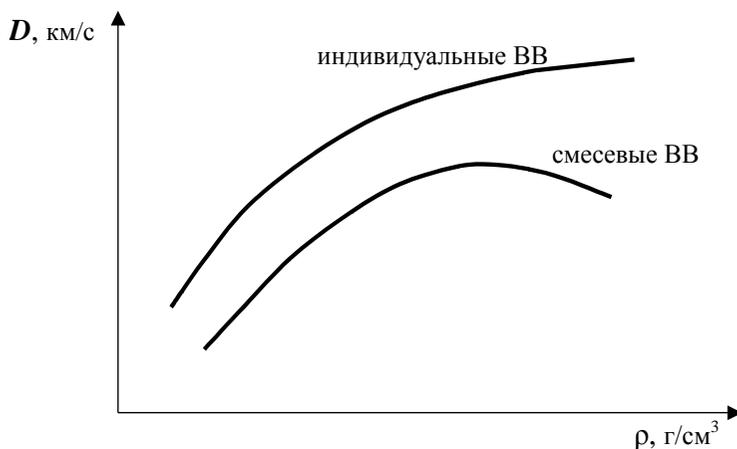


Рисунок 1.3 – Зависимость скорости детонации от плотности ВВ

Критическая плотность на кривой  $D = f(\rho_0)$  сдвигается вправо при увеличении  $d_3$ , увеличении дисперсности, равномерности распределения частиц компонентов, применении оболочки. При достаточно большом диаметре смесевые промышленные ВВ не отличаются от индивидуальных, т. е. наблюдается нормальная монотонная зависимость  $D = f(\rho_0)$  с увеличением содержания сенсibilизатора, точка максимума сдвигается вправо, а при содержании 50 % ТНТ в аммоните  $D = f(\rho_0)$  имеет такой же вид, как и для чистого тротила.

Исходя из критических условий и соотношений  $D$  и  $D_u$  выбираются оптимальные ВВ и условия ведения взрывных работ (таблица 1.5)

Таблица 1.5 – Скорость детонации в зависимости от условий взрывания

ВВ	Стальная труба	Шпур $d = 50$ мм	Заряд 150 мм	Скважина 150 мм
Аммонит 6ЖВ	4,45	4,5	4,42	4,5
Граммонит 79/21	3,2	3,18	3,77	4,46
Игданит	–	–	1,54	3,76

Устойчивая детонация в заряде смесевых ВВ может быть вызвана только инициатором достаточной мощности (патроны боевики, детонирующий шпур), так как капсуля-детонатора и электродетонатора недостаточно.

## 2 ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВВ. СОСТАВ. ТЕХНОЛОГИЯ. СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ

### Лекция 2

#### 2.1 Аммиачно-селитренные ВВ. Классификация. Назначение и свойства

*Физико-химические свойства аммиачной селитры.* Знакомство со свойствами промышленных ВВ следует начинать с рассмотрения свойств аммиачной селитры. Свойства селитры предопределяют характерные основные свойства содержащих ее ВВ.

Аммиачная селитра (нитрат аммония):	
Молекулярная масса.....	80,04
Теплота образования, кДж/моль.....	354,5
Теплота растворения, кДж/моль.....	26,37
Теплота плавления, кДж/кг.....	67813
Температура плавления, °С.....	169,6
Температура разложения, °С.....	200–260
КБ, %.....	+20

Аммиачная селитра (АС) хорошо растворяется в воде, ацетоне, плохо в спирте и не растворяется в бензоле. Растворение в воде происходит с поглощением тепла.

Таблица 2.1 – Растворение АС в воде в зависимости от температуры

Температура раствора, °С	–15	–5	5	15	25	35
Содержание АС в растворе, %	43,1	50,8	57,4	63,0	68,0	72,2

АС, стойкая при нормальных условиях соль, в расплавленном состоянии реагирует со многими металлами (медь, цинк, свинец) и сплавами, образуя соответствующие нитраты металлов. Расплавленная и влажная АС не реагирует с алюминием и его сплавами, а также с нержавеющей сталью. При нагреве АС до температуры выше 60 °С начинается выделение азотной кислоты, что вызывает при контакте АС с горючими материалами (бумага, опилки, нефтепродукты) самовозгорание смеси.

При нагревании до 150–170 °С селитра разлагается на аммиак и азотную кислоту:



Примеси – хроматы, хлориды и соединения кобальта ускоряют процесс разложения. Карбамид, сульфаты оказывают ингибирующее влияние.

С аммиачной селитрой легко взаимодействует сера, сернистые соединения, сульфиды, азотная кислота, окислы азота, серная и фосфорная кислоты.

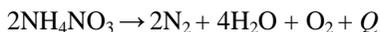
АС обладает низкой способностью к воспламенению и горению.

Минимальная навеска воспламенения (по данным испытаниям в манометрической бомбе), г:

62 % динамит.....	0,2
Тротил.....	0,6
аммонит 6ЖВ.....	1,0
АС.....	2,0, менее

АС не воспламеняется даже при  $P = 1000 \text{ кг/см}^2$ , но склонность к воспламенению резко возрастает при наличии органических примесей.

Реакция взрывчатого разложения селитры:



Из 1 г селитры выделяется 0,2 г кислорода, который может расходоваться на окисление H, C, металлов. Дешевизна и простота получения селитры, неограниченность сырьевой базы (воздух и  $\text{H}_2\text{O}$ ), газообразные продукты взрыва – достоинство.

*Недостатки:* высокая гигроскопичность и слеживаемость, гигроскопичная точка селитры повышается с температурой (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Гигроскопическая точка АС в зависимости от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	10	20	25	30	40	50
$\Gamma_T$	75,3	66,9	62,7	59,4	52,5	48,4

Слеживаемость увеличивается с увеличением влаги.

Селитра имеет пять модификаций, устойчивых в диапазоне температур (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Модификационные переходы АС в зависимости от температуры

Температура, $^\circ\text{C}$	Модификация	$\rho, \text{ г/см}^3$
-17...-50 $^\circ\text{C}$	V	1,72
+32...-17	IV	1,73
32...84,2	III	1,68
84...125,2	II	1,60
125...169,2 (плавление)	I	1,55

При температурных изменениях из-за полиморфных превращений в массе селитры возникают напряжения, которые приводят либо к спеканию, либо разрыхлению. Полиморфные превращения влекут за собой изменение плотности (объема) кристаллов и выделение или поглощение тепла. При нагреве до 80 °С объем массы селитры увеличивается в 2 раза. Взрывчатые характеристики АС и составов на ее основе приведены в таблице 2.4 и на рисунке 2.2.

Таблица 2.4 – Взрывчатые характеристики

Состав, %	$Q_V$ , ккал/кг	$\Phi_2$ , см <sup>3</sup>	$d_{кр}$	$D_u$ , км/с	Частота взрыва, %
Аммиачная селитра	340	180	300	2,7	4
С 6 % мазута	972	355	120	3,4	26
С 21 % тротила	1028	380	12	4,5	28
С 18,6 % Al	1383	400	120	3,5	12

*Назначение.* Работы на открытых горных разработках. Скважины габариты, условия заряжания. Гранулированные ВВ. Водоустойчивость.

Работы в подземных условиях. Шпурсы – патронированные ВВ, передача детонации.

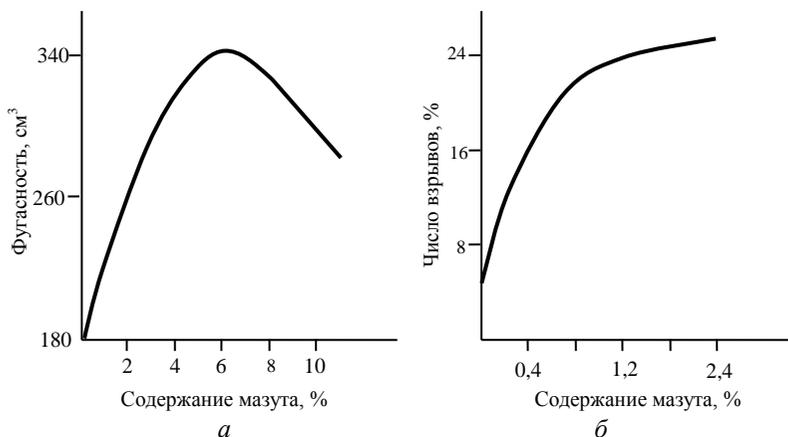


Рисунок 2.2 – Зависимость фугасности (а) и числа взрывов (б) от содержания мазута в динамонах

*Классификация аммиачно-селитренных ВВ представлена следующими классами:* динамоны; аммониты; аммоналы (порошкообразные, гранулированные); водосодержащие ВВ.

Таблица 2.5 – Рецептуры аммиачно-селитренных ВВ

Динамоны	Аммониты	Аммоналы
Т – 12 % торф. ДМ – 15 % муки др. АНФО – 6 % масло топлив. АМ-10 – 10 % АІ – 3 % масла	6–21 % тротила 9–5 % тротила 8 % муки др. скальный – 5 % тротила – 24 % гексоген	водоустойчивый – 15 % тротила 4,5 % АІ ВА – тротил АІ (2–8 %) скальный – тротил гексоген АІ (8 %)

В таблице 2.5 приведены торговые марки ВВ и виды, содержание горючих добавок в их составе.

## 2.2 Порошкообразные аммиачно-селитренные ВВ

Выпускаются россыпью и в патронированном виде.

*Технология:* сушка в сушилках барабанного типа, грубое предварительное дробление слежавшейся селитры в дробилках, а затем смешение в шаровых мельницах с тротилом и другими компонентами. Здесь происходит усреднение и дополнительное изменение. Если есть гексоген, то его вводят во вторую стадию, и смешение ведут без паров.

## 2.3 Гранулированные ВВ

Недостатки порошковых ВВ – достаточно высокая чувствительность, низкие характеристики по физической стабильности (расслоение, гигроскопичность), не могут быть использованы при механизированном зарядании. Этим недостатков во многом лишены гранулированные ВВ (таблица 2.6). Существенный недостаток гранулированных ВВ – большой критический диаметр детонации в условиях скважин в диаметре 300 мм уже не имеет значение.

Таблица 2.6 – Гранулированные ВВ на основе гранулированной селитры

Гранулиты	Грамониты	Грамонал
Игданит – 6 % масло соляровое АС-4 – 4 % солярки 4 % АІ АС-8 – 2 % солярки 8 % АІ	79/21–21 % тротила в виде чешуйки или гранул 30/70 – 70 % тротилда	А-8 – сплав тротила и АІ (8 %) А-45 – сплав тротила и АІ (15 %)

### *Технология гранулирования*

Аммиачная селитра (ЖВ) выпускается путем введения в плав водного раствора сернокислого железа с последующей обработкой гранул смесью жирных кислот и парафинов. Пористую селитру получают путем нагрева гранул выше 84 °С (увеличивается объем), а затем охлаждением до температуры меньше 32 °С.

Технику гранулирования можно разделить на следующие группы:

1. Механическое измельчение полуфабрикатов (применение удара, трения, а также образуются гранулы неправильной формы из-за хрупкости ВВ).

2. Гранулы из термопластов и пастообразующих смесей.

Термопласты: нагрев и пропускание жидкой массы через фильеры в виде шнуров или лент, которые затем нарезают.

Пастообразные смеси продавливаются через перфорированные вращающиеся барабаны, формируются в гранулы на рифленой поверхности.

3. Таблетирование.

4. Агломерация, капсуляция – введение в порошкообразную массу, перемешивающуюся в воздушной или жидкой фазе какого-либо связующего или образующего с материалом твердое соединение.

5. Грануляция – путем охлаждения капель расплава или раствора при падении в воду (тротил, алюмотол) или воздух с высоты 30–50 м (аммиачная селитра).

6. Распыление сжатым воздухом.

Трудности: аммиачная селитра растворяется в воде; при 160 °С может реагировать с горючими материалами.

Получение гранулированных ВВ (рисунок 2.3):

- смешение гранул аммиачной селитры с горючим;
- гранулиты водоустойчивые на основе пористой селитры, горячее вводят при охлаждении гранул;
- гранулотол, алюмотол (грануляция расплава в воду);
- граммонит 45А (расплав, капли, падение на транспортную ленту).

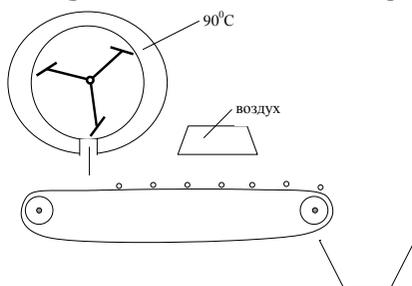


Рисунок 2.3 – Схема гранулятора плавких ВВ (гранулотол)

## 2.4 Современные ВВ и тенденции их развития

Основные направления исследований в разработке ВВ:

- снижение дефицитного и дорогого алюминия в составе;
- снижение транспортных расходов;
- изготовление ВВ на местах.

Порошкообразные динамоны. Их недостаток низкая – восприимчивость, и связано это с плохой смачиваемостью селитры, в случае жидких горючих добавок и гетерофазностью в случае твердых добавок.

*Решение:* введение ПАВ и тонкий помол.

Шаровая мельница позволяет получить селитру с удельной площадью поверхности до  $1000 \text{ см}^2/\text{г}$ , современная техника до 1600 и выше (выше не эффективно, так как селитра снова агрегирует). Это позволило повысить детонационные характеристики и восприимчивость. Что, в свою очередь, позволило заменить в составах алюминий на менее калорийные добавки: FeSi, SiCa, SiAl, FeSiAl.

*Стехиометрические смеси:*

Al (18,5 %)	$Q_v$ 1627 ккал/кг
Mg (23)	1490 ккал/кг
SiCa-25 (18)	1446 ккал/кг
FeSi-75 (16,6)	1375 ккал/кг
FeSi-45 (20)	1225 ккал/кг

*Гранулированные:*

БОЗ – граммонит М (АС – тротил – угольный порошок);

ОАО «ФНПЦ «Алтай» – гранулит А-8ФСА (АС – дизтопливо – FeSiAl);

Пермь – гранулит ФС (АС – тротил – масло – FeSi).

Транспортные расходы – концентраты с большим содержанием тротила (до 30 %) на месте разбавляются селитрой.

В последнее время большим спросом у потребителей пользуются суррогатные, простейшие ВВ. Это порошкообразные ВВ на основе АС и дизельного топлива – динамоны, дополнительно сенсibilизированные алюминием – аммоналы. Достоинство – дешевизна, недостатки – слабые взрывчатые характеристики и низкая восприимчивость к детонационному импульсу.

Экспериментально показано, что скорость детонации и передача детонации между патронами таких ВВ растет с увеличением дисперсности АС (рисунок 2.4). Это позволяет без существенного снижения взрывчатых характеристик заменить в составе алюминий на менее дорогие порошки металлических горючих.

Используя полученные в ФНПЦ «Алтай» результаты, разработаны ряд эффективных рецептур простейших ВВ (таблицы 2.7–2.9).

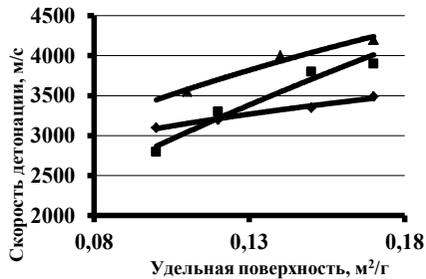


Рисунок 2.4 – Зависимость скорости и передачи детонации от удельной поверхности аммиачной селитры

Таблица 2.7 – Состав и свойства аммоналов

Компонент, %	Э-5	4Ф	4А	Э-1	ФС
Нитрат аммония	82,0	86,0	86,0	86,5	82,0
Алюминий	12,5	–	4,0	–	–
Ферросилиций	–	4,0	–	–	7,0
Эвтектика ЛТИ	5,5	6,0	6,0	8,5	–
Древесная мука	–	4,0	4,0	5,0	2,0
Тротил	–	–	–	–	9,0
Характеристики					
Теплота взрыва, ккал/кг	1415	1014	1066	940	1164
Объем газов, л/кг	764	871	871	928	818
Тротильный эквивалент	1,4	1,0	1,0	0,94	1,1
Скорость детонации, м/с	3300	3300	3500	3500	
Фугасность	550	450	500	320	350
Бризантность	15	13	15	12	15

Таблица 2.8 – Динамоны

Компонент	Д-3	Д-7	Д-9	М
Нитрат аммония	91,3	88,5	87,5	92,5
Ферросилиций	3,0	7,0	9,0	–
Масло промышленное	3,2	2,0	1,5	–
Дизельное топливо	–	–	–	3,5
Древесная мука	2,5	2,5	2,0	4,0
Характеристики				
Теплота взрыва, ккал/кг	969	1077	1123	895
Объем газов, л/кг	912	848	816	962
Тротильный эквивалент	0,9	1,0	1,1	0,89
Фугасность	310	320	325	300
Бризантность	10	13	14	14

Таблица 2.8 – Влияние металлического горючего на детонационные характеристики аммонала Э-5

Характеристика	АСД-1	АСД-4	ФС-75	25/75	ПП-1
Теплота взрыва, ккал/кг	1415	1415	1224	1397	1415
Объем газов, л/кг	764	764	748	760	764
Скорость детонации, м/с					
– бумажной	4100	4150	3690	4100	4480
– металлической	4510		4300		4620

## 2.5 Водоустойчивые ВВ

Заполнение пустот между частицами сыпучих ВВ жидкостью способствует повышению плотности ВВ, плотности заряжания без пустот, придает им текучесть. В качестве жидкого наполнителя и пластифицирующего материала используют водные гели:

- *слари* – водные суспензии, хорошо текущие;
- *гели* – труднотекучие.

Водоустойчивые ВВ разработаны в 1956 г. Куком (США):

- если нельзя бороться с водой, то ее надо присоединить к ВВ;
- высокая водоустойчивость может быть достигнута при небольшом содержании воды. Кроме этого, вода не должна проникать в состав ВВ;
- Al может быть сенсибилизатором в водоустойчивых промышленных ВВ (AC + Al + H<sub>2</sub>O более восприимчивы, чем сухая смесь). ВПВВ по своим характеристикам и плотности не уступают высокопроцентным динамитам. Простейшие композиции представлены смесью селитры, алюминия и геля. Вода по отношению к алюминию является окислителем:

$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$ , выделяется теплота  $Q = 8710$  кДж/кг  
а реакция селитры:

$NH_4NO_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + N_2 + 2H_2$ , выделяется теплота  $Q = 9750$  кДж/кг  
однако восприимчивость без сенсибилизатора (тротила) низкая, поэтому в состав большинства водоустойчивых ВВ вводят тротил. Скорость детонации 4,5–5 км/с. ВВ, содержащие тротил и алюминий (35 %), самые мощные промышленные ВВ. Концентрация энергии в 2,5 раза выше, чем у гранулированных и порошкообразных. Вода как наполнитель имеет ряд достоинств. Вследствие растворения в ней селитры, пространство между частицами ВВ заполняется насыщенным раствором с плотностью 1,3 г/см<sup>3</sup>, благодаря чему при содержании воды 5–15 % средняя плотность ВВ 1,5 г/см<sup>3</sup>. Вода снижает чувствительность, поэтому ВВ можно заряжать механизировано.

При смешивании состава типа граммонита 79/21 с водой в скважине происходят следующие процессы. Часть селитры растворяется в воде и насыщенный раствор заполняет межгранульное пространство. При этом происходит усадка и уплотнение и повышается вместимость скважины. Максимальная плотность  $1,3 \text{ г/см}^3$  отвечает содержанию воды 11–12 %. В этом случае  $Q_v$  уменьшается примерно на 770 кДж/кг по сравнению с сухим ВВ, но объемная энергия увеличивается на 1670 кДж/л. Поэтому за счет большей массы эффективность взрывания увеличивается. Критический диаметр растет с увеличением содержания воды до 10 % медленно, затем быстрее.

$D$ , более сильно зависящая от плотности ВВ, чем от  $Q$  достигает наибольшее значение при содержании 11–12 %. Восприимчивость к детонационному импульсу падает (таблица 2.10).

Таблица 2.10 – Характеристики ВВ в сухом и водонаполненном виде

Характеристики ВВ	Гранутол	Алюмотол	Граммонит 50/50
$Q$ , кДж/кг, сух./водн.	3457/4050	5279/5510	3687/3770
$V$ , г, сух./водн.	750/1045	675/815	
$d_{кр}$ сух./водн.	60/30		40/50
$D$ , км/с, сух./водн.	4,0/6,5		4,15/4,7

*Недостаток* – ее химическая инертность, поэтому в составе без металла она является балластом.

Структура и реологическое свойство ВВ зависит от содержания в них водного геля, его вязкости (загуститель), от технологии приготовления. Водозащитные свойства гелей зависят от природы и количества загустителя (1–2 %), сшивающего агента (0,1 солей металла с переменной валентностью, например, хрома).

Два способа стабилизации алюминия: гидроизоляция (алюмотол) и пассивация введением в состав водорастворимых окислителей (соли хромовой кислоты, нитриты).

Увеличение вязкости и потеря пластичности при низких температурах ограничивает область применения. Для снижения температуры замерзания водных растворов в состав вводят антифризы или 10–30 % кальциевой селитры (–58 °С температуры замерзания состава).

Основные преимущества перед гранулированными и порошкообразными ВВ состоят в высокой плотности, водоустойчивости, способности целиком заполнять зарядные емкости без принудительного уплотнения и низкой чувствительности.

*Недостатки* – сложный рецептурный состав и технология изготовления, меньшая физическая стабильность.

На рисунке 2.5 приведена классификация водонаполненных ВВ.

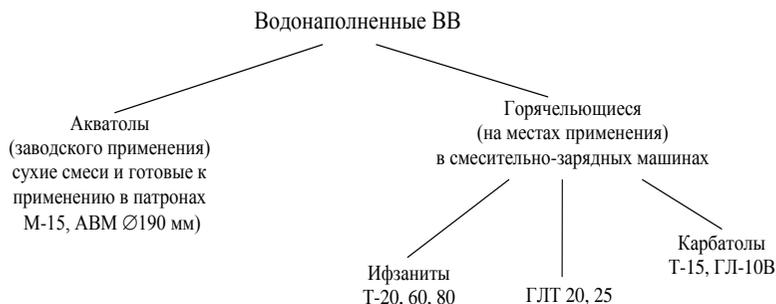


Рисунок 2.5 – Классификация водонаполненных ВВ

Ифзаниты: 50 % селитры в виде раствора в машине смешивается с твердой фазой, а затем по шлангу на дно скважины.

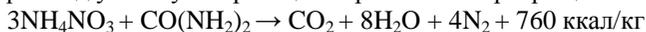
ГЛТ: вся селитра находится в виде горячего раствора при температуре 90 °С и смешивается в машине с твердой фазой. При зарядании на дне скважины затвердевает.

Общая тенденция развития ВВ направлена на снижение содержания воды. Горячельющиеся ВВ (только раствор горячей селитры) позволили снизить воду до 10 %, при этом сохранить подвижность ВВ.

*Недостатки* – расслоение грубой дисперсной фазы, низкая химическая стойкость алюминия.

Новое – Карбатолы. В основе жидкой фазы плав Al – мочевины – вода в соотношении 83:13:4 % – температура плавления 70 °С.

Карбамид участвует в реакции взрывчатого превращения



При этом выделяется 968 л/кг газа. В составе ВВ замена воды на мочевины в целом увеличивает  $Q$  на 90 ккал/кг.

## 2.6 Нитроэфирсодержащие промышленные ВВ

Нитроэфирсодержащими называют все виды промышленных ВВ, содержащих нитроглицерин (самостоятельные или в смеси с другими близкими по свойствам жидкими нитроэфирами), независимо от

природы и содержания других компонентов. За рубежом нитроглицериновые ВВ называются динамитами. Их классифицируют по содержанию нитроглицерина (низкопроцентные – до 15 %, высокопроцентные – более 60 %), по консистенции (порошкообразные, пластичные, полупластичные) и по другим признакам (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Классификация нитроэфирсодержащих ВВ

Динамиты – это первые смесевые бризантные ВВ, широко применяемые в горной промышленности. Первым представителем динамитов был гурдинамит, состоящий из нитроглицерина и кизельгура в качестве поглотителя, затем динамитные смеси, где в качестве поглотителя использовались активные наполнители – древесная мука, селитра. В данных ВВ нитроглицерин недостаточно прочно связан с поглотителем и легко вытесняется водой. В дальнейшем развитии получили физически более стабильные и мощные пластичные ВВ или желатиндинамиты. В них нитроглицерин связан нитроклетчаткой (коллоидный хлопок), с которой он образует желатин. Простейшим по составу и в то же время наиболее мощным динамитом является гремучий студень, представляющий собой пластичную каучукоподобную массу.

Динамиты более сложного состава содержат, помимо желатинированного динамита, смесь окислителя и горючего. При значительном содержании порошкообразных компонентов динамиты приобретают полупластичную структуру. Для понижения температуры замерзания в большинство динамитов (труднозамерзающих) наряду с нитроглицерином вводят нитрогликоли, образующие с нитроглицерином эвтектические смеси.

Динамиты в конце прошлого столетия произвели революцию во взрывном деле, их применяли почти при всех видах взрывных работ. Они превосходили черный порох по силе взрыва и концентрации энергии, при этом имели меньшую чувствительность к лучу огня. Достоинством динамитов является их высокая плотность, водоустойчивость и пластичность, благодаря чему достигается высокая технологичность и плотность заряжания. Однако высокая чувствительность к механическим воздействиям и высокая стоимость привели к сокращению производства динамитов во всех странах и к их замене более безопасными и дешевыми ВВ, главным образом аммиачно-селитренными.

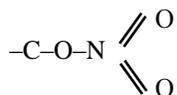
В настоящее время во взрывном деле применяются порошкообразные нитроэфирсодержащие ВВ, с содержанием нитроэфиров не более 20 %. Данные ВВ применяются там, где необходимы заряды небольших габаритов (патроны) с высокой восприимчивостью к детонационному импульсу. К таким ВВ относятся детониты и высокопредохранительные ВВ. Детониты по химическому составу – это аммиачно-селитренные ВВ, сенсibilизированные нитроэфирами. Применяются для дробления пород особой крепости и в шахтах, не опасных по газу и пыли.

Сенсibilизация ВВ жидкими нитроэфирами особенно важна применительно к высокопредохранительным ВВ, энергия которых ослаблена наличием инертных солей-пламегасителей. Высокопредохранительные ВВ применяются в угольной промышленности, в шахтах с опасными и особо опасными условиями ведения взрывных работ. В отличие от обычных ВВ обладают меньшей способностью воспламенить метановоздушную и пылевоздушную смеси. Практически все угледобывающие страны имеют и широко используют данные ВВ: углениты, ионит (Россия), шарбит (Бельгия), веттер-секюрит и веттер-карбонит (Германия), юниджекс и дайнаджекс (Англия), гармонит (Чехия и др.).

Высокопредохранительные ВВ на современном этапе – это единственно реальное и перспективное направление дальнейшего развития и применения нитроэфирсодержащих промышленных ВВ. Состав и свойства приведены в таблице 2.12.

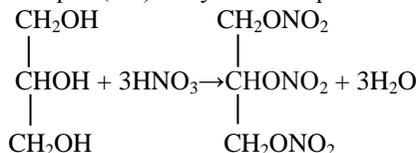
## 2.7 Свойства нитроэфиров

Нитроэфиры содержат в своих молекулах нитратную группу  $\text{ONO}_2$



Наличие такой нитратной группы обуславливает у большинства нитроэфиров особые свойства, а именно: ограниченную химическую стойкость, высокую чувствительность к механическим и тепловым воздействиям и большую детонационную восприимчивость.

Глицеринтринитрат (НГ) получают нитрованием глицерина



Представляет собой вязкую маслянистую бесцветную жидкость, при комнатной температуре, не имеет запаха, но с повышением температуры летучесть заметно возрастает, и при  $50^\circ\text{C}$  он имеет своеобразный сладковатый запах.

Температура вспышки НГ составляет  $195\text{--}215^\circ\text{C}$ .

Н/э $\text{O}-\text{NO}_2$ .....	147–172 кДж/моль (энергия связи)
нитросоед. $\text{C}-\text{NO}_2$ .....	218–239 кДж/моль
нитроамины $\text{N}-\text{NO}_2$ .....	172–179 кДж/моль

Жидкое состояние НГ при обычных  $t$  и высокая чувствительность не позволяет использовать его в чистом виде. Низкая энергия связи  $\text{O}-\text{NO}_2$  в нитроэфирах объясняет ее низкую термическую стойкость.

До тех пор пока не были найдены способы использования НГ в составе порошкообразных ВВ или пластичных смесей, обладающих меньшей чувствительностью, чем жидкий НГ, его применение ограничивалось опытными работами. НГ хорошо растворяется в большинстве органических растворителей: ацетон, бензол, спирт и плохо в воде. Очень важным свойством НГ является способность его растворять нитросоединения и нитроцеллюлозу. При этом свойства его сильно меняются. При растворении 100 г НГ коллоидного хлопка 2,5 г образуется эластичная масса (желатина), чувствительность которой к механическим воздействиям ниже. Желатину можно резать ножом, и она сохраняет свою студнеобразную массу. Желатинизация НГ заключает-

ся в растворе в нем некоторого количества коллоидного хлопка или низкоазотного пироксилина. При этом получается коллоидный раствор, который в зависимости от содержания в нем коллоидного хлопка, может быть твердым, как рог, или подвижным, как студень.

К нагреву и пламени динамиты очень чувствительны. Они сравнительно легко загораются от огнепроводного шнура и горят быстро с шипением, горение легко переходит в детонацию.

Восприимчивость динамитов к детонации ниже, чем у порошкообразных динамитных смесей, химическая стойкость зависит в основном от химической природы. Большая прочность молекулярных связей и меньшая реакционная способность взрывчатых химических соединений обеспечивает их большую химическую стойкость, и наоборот. Поэтому все ВВ типа эфиров азотной кислоты менее стойки, чем ароматические соединения.

В нитросоединениях  $\text{NO}_2$  связано с С, а в н/э  $\text{NO}_2$  связано с О, а затем с С. Особое значение для стойкости ВВ играет явление аутокатализа, т. е. явление ускорения процесса превращения ВВ промежуточными и конечными продуктами его распада, (например,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ). Для повышения химической стойкости вводят стабилизаторы, для понижения кислотности – соду или мел.

Проба Абея: эта проба применяется для проверки химической стойкости пироксилинов и динамитов. В основе ее лежит весьма чувствительная реакция раствора йодистого калия с крахмалом в присутствии окислов азота



при этом выделяющийся йод образует с крахмалом окрашенное соединение меняющихся оттенков.

Недостатки всех динамитов – низкая физическая и химическая стойкость. В процессе хранения – эксудируют и стареют. Большую склонность к эксудации имеют динамиты, содержащие небольшое количество коллоидного хлопка, а также подвергшиеся замерзанию и оттаиванию. Оказывают вредное физиологическое воздействие. Ядовиты, вредно действуют на нервную систему. При попадании на кожу возникают мучительные головные боли. Однако после 2–5 дней постоянной работы вызывает привыкание организма – вырабатывается иммунитет.

Преимущества динамитов – высокая плотность, большая работоспособность, водоустойчивость, пластичность. Последнее – единственное положительное отличие от водоустойчивых АСВВ.

Производят динамиты – в н/э вводят коллоидного хлопка. Процесс желатинизации происходит, при комнатной температуре, при

интенсивном перемешивании или при температуре 45–75 °С в течение 25–45 мин. После такой выдержки массу еще перемешивают в течение 20–60 мин для окончательной желатинизации. В смесях, наоборот, н/э добавляют к сыпучим.

### 3 ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. СОСТАВ. ТЕХНОЛОГИЯ. СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ

#### Лекция 3

#### 3.1 Высокопредохранительные ВВ

Взрывные работы, являющиеся эффективным средством разрушения горных пород, широко применяются в угольных и сланцевых шахтах. До 30 % добычи подземного угля осуществляется взрывным способом.

Значительная часть шахт принадлежит к числу взрывоопасных, или, как принято называть, опасных по газу и пыли. При добыче угля в атмосферу шахт выделяются горючие газы, в основном метан 62,9 % всех угольных шахт относятся к опасным. При отбойке угля, его погрузке и транспортировке образуется угольная пыль. Взвешенная в воздухе она также может взрываться.

Газообильность – количество выделяемого в сутки газа, отнесенного к 1 т суточной добычи угля. Категорийными считаются шахты с газообильностью свыше 10 м<sup>3</sup>/т.

Состав выделяющегося газа состоит: CH<sub>4</sub> – 80–83 %; N<sub>2</sub> – 10 %; CO – 5 %; тяжелые у/в – 4 % и другие газы – 1 %. Давление газа в угольных пластах может достигать 5,9 МПа (~ 60 атм). В состав углей входит от 10 до 30 % летучих. Газоносность пластов по метану – 12–30 м<sup>3</sup>/т, и может достигать 100 м<sup>3</sup>/т. После взрыва метан высвобождается и через 0,3–0,5 с концентрация достигает 0,2–0,7 %, через 0,5 с – до 2 % метана, а через 0,5–5,0 мин может достигать взрывоопасных концентраций 7–10 %.

Концентрационные пределы взрывчатости в смеси с воздухом, минимальная энергия воспламенения от искры и температуры вспышки приведены ниже (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Взрывчатые характеристики горючих смесей

Горючее	Концентрационные пределы, %	Температура вспышки, °С	Энергия воспламенения, мДж
метан	5–15 %	545–730	0,28
окись углерода	12,5–74,2 %	500–610	8
ацетилен	2,5–80,5	335	0,19
гексан	1,25–6,9 %	470	–
сероводород	4,3–45,55	290–300	7
уголь	10–2500 г/м <sup>3</sup>	750–1100	40
сера	15–1000 г/м <sup>3</sup>	275–340	15

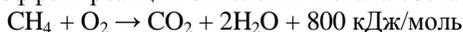
С повышением температуры и давления нижний и верхний пределы расширяются в среднем на 20 %.

Для расчета пределов горючести предложены формулы А.Н. Баратова и М.Г. Гаджело:

$$C_u = \frac{100}{1 + (N - 1) \cdot 4,76}; \quad C_s = \frac{4 \cdot 100}{4 + 4,76N},$$

где  $N$  – число атомов  $O_2$ , соответствующее стехеометрическому соотношению в реакции окисления горючего. Механизм возбуждения и развития взрывов газа и пыли может иметь тепловую, цепную и смешанную природу. В реальных условиях существуют все три вида.

Тепловой эффект реакции окисления метана составляет



Температура пламени смеси составляет 1877 °С. Скорость детонации при взрыве стехеометрической смеси составляет 1,54 км/с, критический диаметр инициирующей ударной волны 1,3 м;  $Q_1 = 2760$  кДж/кг.

Для угольной пыли наибольшей силой характеризуются стехеометрическая смесь (112 г/м<sup>3</sup>), смеси 300–400 г/м<sup>3</sup>, скорость детонации реализуется 1,2–2,3 км/с, температура за фронтом 2200–2700 °С.

Метан в небольших количествах повышает взрывоопасность взвешенной угольной пыли. Добавки 0,3–0,5 % метана приводят к тому, что невзрывчатые смеси способны взрываться.

Внедрение способов создания предохранительной среды, гидрозабойки, применение высокопредохранительных ВВ, вентиляции снизило число аварий. Если перед взрывом в шахте содержание метана превышает 1 %, работы не проводят.

Статистический анализ показывает, что аварии происходят:

– 40 % взрывов – *при взрывных работах*;

– 50 % – *искрение электрооборудования, фрикционное искрение механизмов*;

– 10 % – *остальное, разное*.

При взрывных работах 30–50 % случаев происходит при поджигании взрывоопасной среды продуктами детонации, 18–30 % – следствии выгорания ВВ.

### 3.2 Теория предохранительных ВВ

Целесообразность разработки предохранительных ВВ стала ясной, когда было установлено, что такие ВВ, как черный порох или динамит, широко применяющиеся в свое время в угольных шахтах, сравнительно легко воспламеняют пыле-воздушную и особенно метано-воздушные массы. Достаточно взрыва открытого заряда черного пороха весом 1 г или динамита 10 г, чтобы воспламенить газ. В то же время при взрыве в оболочке масса ВВ увеличивается на порядок.

При взрыве заряда ВВ в шпуре наблюдается следующее: детонация, пройдя заряд ВВ, вызывает в свободной части шпура ударную волну. Ударная волна, проходя по воздуху в результате сильного сжатия, вызывает его свечение (пламя). Вслед за ударной волной из шпура вырываются и расширяются нагретые и сильно сжатые газы. Эти газы смешиваются с окружающей газовой средой и нагревают ее. Вместе с газами из шпура вылетают и твердые частицы различного характера: входящие в состав ВВ или образовавшиеся в процессе реакции частицы самого ВВ, не успевшие до конца прореагировать в шпуре и продолжающие гореть в полете.

Первые исследования по разработке предохранительных ВВ были проведены во Франции Малляром и Ле Шателье. Они экспериментально установили, что самовоспламенение метано-воздушной смеси происходит с задержкой:

- 650 °С – 10 с;
- 1000 °С – 1 с;
- 2200 °С – мгновенная.

Отсюда следует, что ВВ имеющие температуру взрыва выше 2200 °С всегда будут воспламенять метан. При более низкой температуре возможность воспламенения определяется временем воздействия на нее высокой температуры. Отсюда понятно, почему дымный порох лучше воспламеняет смесь (неспособный к детонации, он дает пламя очень большой длительности).

Дальнейшее развитие теория получила в работах Одибера. Он считал, что разогрев смеси происходит путем ее смешения с газами взрыва. По мере смешения содержание метана и кислорода в образующейся тройной смеси падает, а температура растет. Если в процессе смешения окажутся выполнимы два условия: 1) содержание метана будет внутри интервала горючести; 2) температура будет выше минимальной температуры вспышки то произойдет взрыв. На основе экспериментов нашел количественные зависимости (рисунок 3.1).

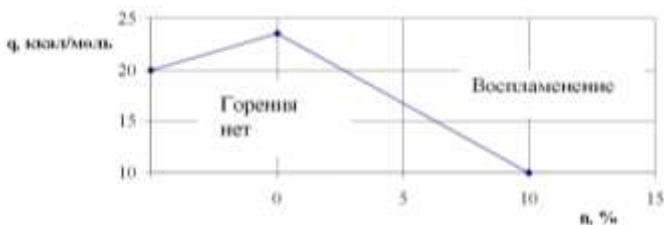


Рисунок 3.1 – Условия воспламенения метана:

$q$  – удельная энергия взрыва, приходящаяся на ед. объема продуктов взрыва;  $n$  – содержание кислорода в продуктах взрыва

В том случае, если  $q > 24 \div 25$  ккал/моль, всегда происходит воспламенение (см. рисунок 3.1), если  $q < 21,5$  ккал, то произойдет воспламенение или нет, зависит от содержания свободного кислорода в продуктах взрыва. При содержании в газах доли  $n$  необходимое для воспламенения теплосодержание снизится до  $q = 21,5 - 75n$ .

Из этих экспериментов вытекает понятие о предельной массе заряда ВВ. Которая в настоящее время является основной экспериментальной характеристикой, характеризующей ВВ как предохранительное. С увеличением  $m_3$  уменьшается скорость охлаждения продуктов взрыва, а следовательно, увеличивается время воздействия высоких температур на горячую смесь.

### 3.3 Скорость детонации и ударные волны

Современные представления о механизме в качестве основного воспламеняющего агента выдвигают УВ. При взрыве открытого заряда 65–70 % энергии взрыва переходит в воздушную ударную волну. Исследования наших ученых Кукиб, Росси показали, что скорость детонации оказывает значительное влияние на массу предельного заряда (рисунок 3.2).

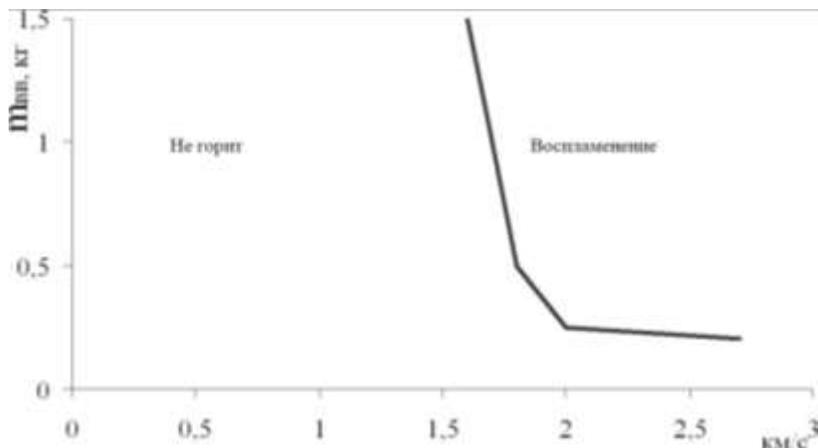


Рисунок 3.2 – Зависимость предельной массы заряда от скорости детонации

Так при изменении скорости детонации составов от 1,7 до 2,0 км всего на 300 м/с, масса предельного заряда уменьшается от 1,4 до 0,2 кг, т. е. в 7 раз.

При близком химическом составе воспламеняющую способность ВВ от его энергетических и детонационных характеристик можно определить по следующим эмпирическим зависимостям:

- для открытых зарядов

$$m_{пр} = 0,6 m_{50} = 1,52 \cdot 10^7 D^{-6} Q_{взр}^{-1}.$$

где  $m_{пр}$  – масса предельного заряда

Горящие и нагретые твердые частицы в продуктах взрыва всегда являются источником воспламенения метана, поэтому в предохранительных ВВ металлическое горючее отсутствует.

### 3.4 Катализ и ингибирование взрывных реакций окисления горючих газов

Еще в ранние годы немцы Дотриш и Гольдбильдер заметили, что снижая тепловой эффект взрыва инертными добавками, они по-разному воспламеняют метано-воздушную смесь.

Учитывая, что воспламенение идет по тепло-цепному механизму, в дальнейшем речь пойдет о положительном и отрицательном катализе.

Положительные катализаторы способствуют зарождению или разветвлению цепей. К ним относятся: окислы азота, формальдегид, перекиси. Так, по данным Дубнова, температура вспышки смеси понижается на 170 °С при добавлении 1 % двуокиси азота и 200 °С при – 4 %.

Действие отрицательных катализаторов (ингибиторы) сводится к разрушению активных центров или их связыванию.

Влияние ингибиторов на температуру вспышки ( $t_{всп}$ ) метана изучалось при впрыске в нагретый сосуд, на внутреннюю поверхность которого были нанесены ингибиторы (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Температура вспышки метана и индукционный период задержки в зависимости от типа ингибитора

Ингибитор	%	$t_{всп}$ , °С	Индукционный период
Отсутствует	–	670	5,20
NaCl	60	730	3,10
KF	0	730	12,80
KCl	40	800	5,6
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	800	1,8
Приведены проценты воспламенения при введении в состав ВВ			

Пламегасящая способность падает в ряду KF, KI, KCl, KCO<sub>3</sub> и повышается с понижением  $t_{пл}$  и увеличением дисперсности.

Этапы развития предохранительных ВВ показаны на рисунке 3.3.

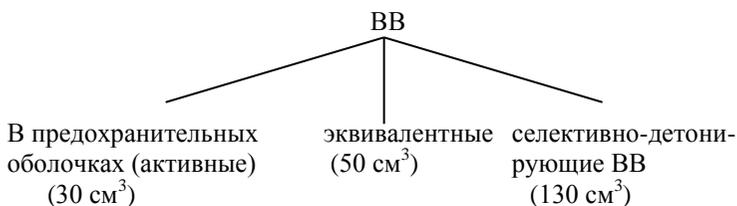


Рисунок 3.3 – Предохранительные ВВ (в скобках приведена работоспособность)

Необходимость введения больших количеств инертных добавок в состав ВВ и одновременное обеспечение высокой детонационной способности состава было достигнуто применением оболочки из инертного материала.

Роль оболочки сводилась к следующим функциям:

1. При взрыве материал оболочки диспергируется без химических изменений и создает плотный защитный слой, отделяющий нагретые продукты взрыва от метано-воздушной смеси.

2. Материал оболочки смешивается с горячими продуктами взрыва, поглощает часть тепла, снижая температуру ПВ. При этом сам может разлагаться.

3. Материал оболочки оказывает ингибирующее действие.

Изменяя толщину оболочки, можно было придать заряду необходимую степень предохранительности.

При взрыве патронов ВВ в активной предохранительной оболочке, последняя также взрывается. Этим достигается более тонкое и равномерное распыление пламегасителя. Недостатки – вероятность нарушения целостности оболочки; разрушение и образование порошкообразных инертных пересыпок между патронами в шпуре, трудности в изготовлении.

Эквивалентные ВВ, т. к. по степени предохранительности они были эквивалентны ВВ в предохранительных оболочках. Основное отличие – инертная соль, из которой состояла оболочка, вводилась непосредственно в состав ВВ, а степень безопасности определялась самим ВВ.

### 3.5 Селективно-детонирующие ВВ

Недостатки эквивалентных ВВ заключались в низкой работоспособности ВВ. Работоспособность увеличивается, если ВВ построено по принципу селективно-детонирующих систем. Сущность заключается

в том, что при взрыве открытого заряда реакции взрывчатого превращения затрагивают только сенсibilизатор, а остальные компоненты разбрасываются без заметного разложения. Когда же заряд взрывается в шпуре, то тогда выделяется полная энергия.

Селективно-детонирующие ВВ содержат ограниченное количество компонентов с высокой реакционной способностью и смесь относительно грубых, порошкообразных, медленно реагирующих, невзрывчатых компонентов окислителя ( $\text{NaNO}_3$ ) и горючего (древесная мука).

В другом варианте древесная мука была заменена хлористым аммонием, что давало то преимущество, что хлористый натрий образуется в ходе взрывчатого превращения в очень мелкодисперсном состоянии по реакции:



Такие ВВ получили название ионообменные.

Данные ВВ являются основным типом высокопредохранительных ВВ (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Классификация предохранительных ВВ

Показатели	Предохранительные		Высокопредохранительные		
	III кл.	IV кл.	V кл.	VI кл.	VII кл.
	Аммонит – 5ЖВ	Аммонит – Т-19	Э-6	12 ЦБ	Ионит
$Q_v$ , кДж/кг	3500	3410	2680	2300	1930
$T_{\text{взр}}$ , °С	2520	2230	1790		
$V_2$ , л/кг	787	724	560	520	580
$\Phi$ , см <sup>3</sup>	330	280	170	120	125
$D$ , км/с	4–4,6	3,6–4,3	1,9–2,2	1,9–2,0	1,6–1,8

### 3.6 Принципы построения предохранительных ВВ

Основные принципы заключаются в следующем:

1. Ограничение температуры и теплоты взрыва, что обеспечивается введением нереагирующих солей.

2. Применение таких нереагирующих солей, которые являются отрицательными катализаторами окисления метана.

3. Применение такого соотношения компонентов, которое соответствует нулевому кислородному балансу, исключающему при полном превращении образование горючих газов и свободного кислорода.

4. Использование принципа селективности детонации, уменьшающей опасность от взрыва обнаженных зарядов.

*Основные требования к предохранительным ВВ:*

– заряд ВВ предельной массы должен не воспламенять метано-воздушную смесь в опытном штреке;

– должен обладать высокой детонационной восприимчивостью. Детонировать от капсулы детонатора и осуществлять передачу детонации на расстоянии как сухих, так и мокрых патронов;

- обладать водоустойчивостью;
- обладать низкой горючестью.

Основная задача при создании современных предохранительных ВВ (ПВВ) состоит в том, что при заданном уровне предохранительности ВВ обеспечить наиболее высокие их энергетические характеристики. Наиболее эффективный способ регулирования энергетических характеристик ПВВ – введение в их состав каталитически активных пламегасителей – ингибиторов цепной реакции окисления метана, экспериментально установлено, что количество ингибитора в составе достаточно 8–10 %.

На рисунках 3.4 и 3.5 показана зависимость фугасности от массы ВВ и теплоты взрыва. Для составов, не содержащих в продуктах взрыва твердых веществ, зависимость имеет линейный характер. Для составов, имеющих инертную соль, зависимость отклоняется, и фугасность становится, меньше.

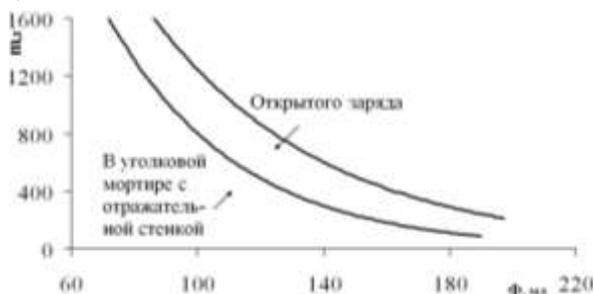


Рисунок 3.4 – Зависимость фугасности от массы ВВ

Состав: НГ/NaCl.

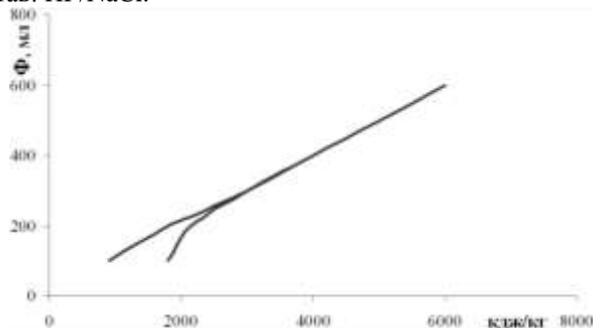


Рисунок 3.5 – Зависимость фугасности от теплоты взрыва

Влияние состава и содержание сенсбилизатора на детонационную способность приведены ниже.

Состав: ВВ с NaCl в соотношении 15/85 %.

Таблицы 3.4 – Детонационная способность ВВ с NaCl в соотношении 15/85 %.

ВВ	Плотность, $\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$R$ , см	$d_{кр}$ , мм
Гексоген	1,18	0	8–20
ТЭН	1,35	0	14
Нб	1,18	25	5

Влияние свойств наполнителя на детонационную восприимчивость. Смеси НГ, в зависимости от наполнителя, сильно отличаются между собой.

Смесь с 15 % НГ и наполнитель:

Мел.....	0 ( $R_{см}$ )
(NH <sub>4</sub> )CO <sub>3</sub> .....	0
NaCl.....	11
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	10

Зависимость скорости, критического диаметра, передачи от размера частиц наполнителя для состава НГ/ NaCl 15/85 % приведены на рисунке 3.6.

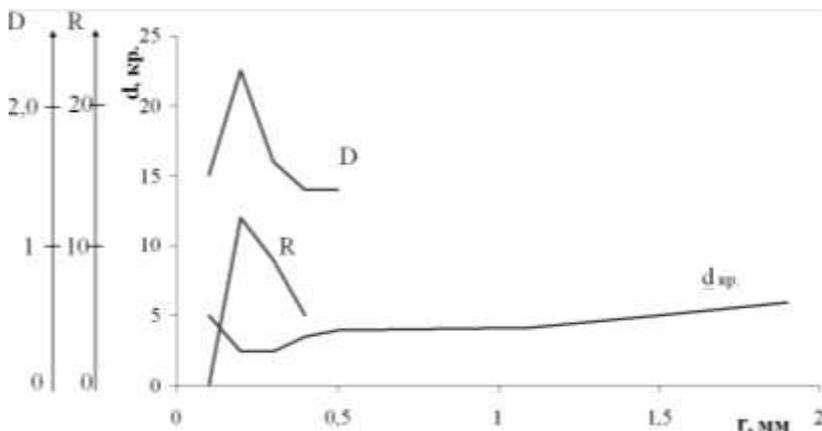


Рисунок 3.6 – Взрывчатые характеристики ВВ от размера частиц ( $r$ ) наполнителя

Влияние начальной температуры на  $R$  для состава НГ и добавка в соотношении 15/85 % представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Передача детонации ( $R$ ) в зависимости от начальной температуры ( $t$ )

Добавка	$\rho_0$	$t, ^\circ\text{C} (+15)$	$t, ^\circ\text{C} (0)$	$t, ^\circ\text{C} (-30) (R)$
NaCl	1,18	35	15	1
(NH <sub>4</sub> )SO <sub>4</sub>	1,04	25	5	1
NH <sub>4</sub> Cl	0,90	20	–	0

С уменьшением начальной температуры снижается  $R$  и увеличивается критический диаметр. Скорость детонации от диаметра заряда растет (рисунок 3.7).

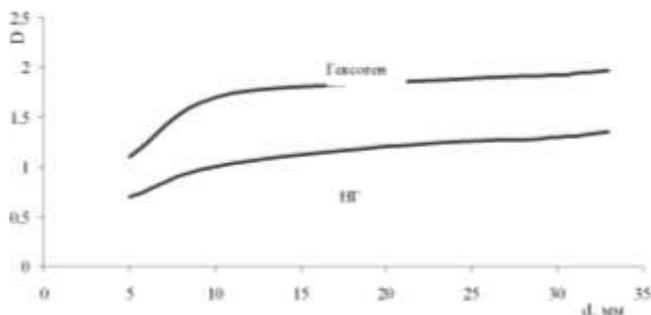


Рисунок 3.7 – Скорость детонации ВВ/NaCl 15/85 % в зависимости от диаметра заряда

С увеличением плотности ВВ детонационная восприимчивость падает, увеличивается критический диаметр и уменьшается  $R$ . Оптимальное значение плотности составляет 1,0–1,3 г/см<sup>3</sup>.

Высокопредохранительные ВВ, которые в целях обеспечения высокой степени безопасности должны содержать минимальное количество сенсibilизатора и в тоже время обладать достаточной детонационной способностью, как правило, сенсibilизируют исключительно н/э.

Как видно из таблицы 3.6, зависимость детонационных характеристик от размеров частиц носит экстремальный характер и в целом согласуется с результатами, полученными для состава на основе нитроглицерина (НГЦ) с NaCl (рисунок 3.8). Оптимальные условия, соответствующие нормативным требованиям на угленил Э-6, достигаются на фракции 100–300 мкм [17, 18]. При увеличении размера частиц снижаются взрывчатые характеристики ВВ, а при уменьшении размера частиц возможен отказ детонации и велика вероятность выгорания заряда в канале шпура.

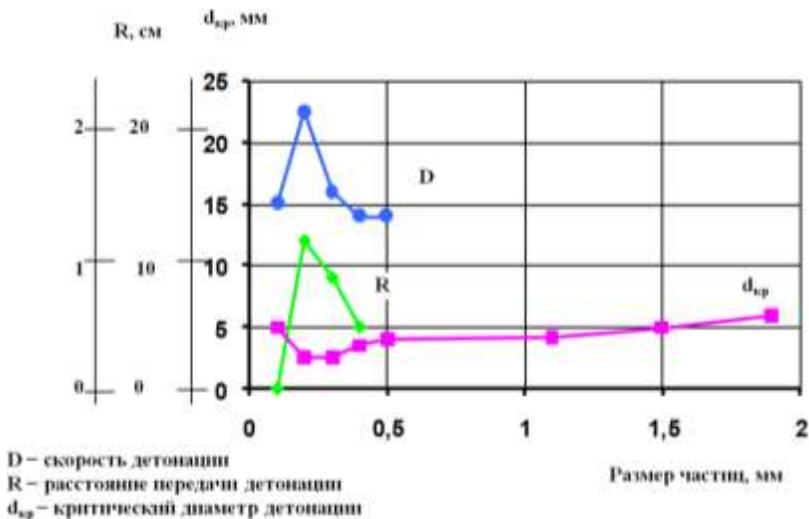


Рисунок 3.8 – Зависимость взрывчатых характеристик модельного состава с НГЦ от дисперсности инертного наполнителя

Взрывчатые характеристики высокопредохранительных ВВ зависят от содержания нитроэфиров в составе, содержания НГЦ в смесевом нитроэфире и плотности патронирования.

Таблица 3.6 – Детонационные характеристики угленита Э-6 в зависимости от содержания нитроэфиров

Наименование показателей	Массовая доля нитроэфиров в составе, %			
	13,0	13,5	14,0	14,5
Скорость детонации, м/с	2100	2150	2380	2480
Передача детонации между патронами, см:				
– сухими	7	9	11	13
– выдержанными в воде	5	7	9	11

С увеличением содержания нитроэфиров в составе, а также содержания НГЦ растут скорость детонации и передача детонации на расстояние [19].

Влияние содержания НГЦ в смесевом нитроэфире на детонационные характеристики угленита Э-6 приведено на рисунке 3.9. Зависимость имеет линейный характер.

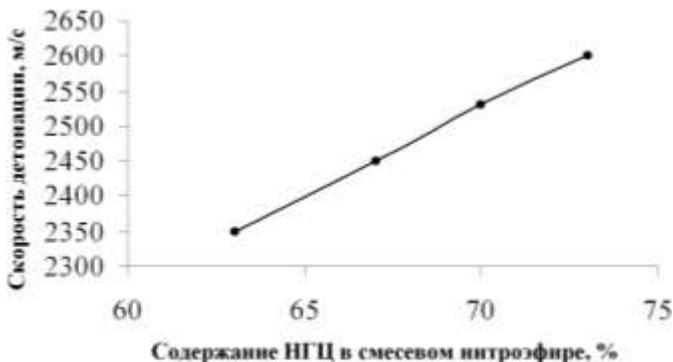


Рисунок 3.9 – Влияние содержания НГЦ в смешанном нитроэфире на скорость детонации угленита Э-6

Уплотнение нитроэфиросодержащих составов приводит к ухудшению их детонационной способности, увеличению скорости детонации и снижению предохранительных свойств.

Исследования показали, что детонационные характеристики ВВ, при выбранном гранулометрическом составе сохраняются примерно до плотности  $1,35 \text{ г/см}^3$  (рисунок 3.10).

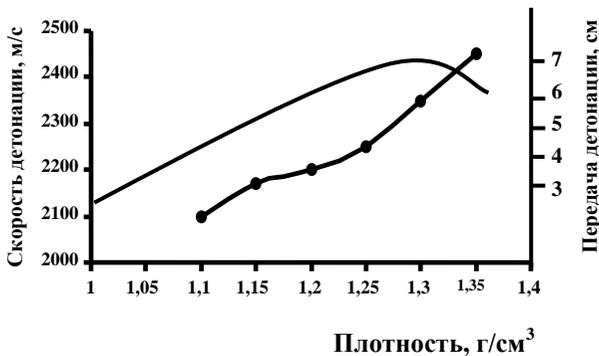


Рисунок 3.10 – Влияние плотности на скорость и передачу детонации угленита Э-6

При этом по данным стендовых испытаний предохранительные свойства угленита Э-6 не снижаются.

Для придания ВВ физико-химической стабильности и водоустойчивости в состав вводят специальные технологические добавки.

Отсутствие экссудации обеспечивают загущением нитроэфиров коллоидным хлопком. Загущающая способность зависит как от типа,

марки загустителя, его загущающей способности, так и содержания в составе. Оценка желатинирующей способности нитроэфиров на более дешевом и доступном сырье – коллоксилине – показала, что 0,2 % (масс.) достаточно для сохранения физической стабильности и детонационных характеристик угленита Э-6 в течение 12 мес.

Для предотвращения слеживаемости в состав угленита Э-6 вводят древесную муку в качестве разрыхлителя. Древесная мука улучшает сыпучесть состава и увеличивает его пористость, улучшая тем самым восприимчивость к детонации, но возможно снижение водоустойчивости ВВ в целом.

### 3.7 Горючесть высокопредохранительных ВВ

Для предотвращения выгорания ПВВ необходимо, чтобы наряду с высокой детонационной способностью при возможных уплотнениях ВВ характеризовалось также пониженной горючестью. Горение возникает, когда происходит переуплотнение состава выше критической плотности, и вследствие этого наблюдается отход детонации. Горячие ПВ предыдущего патрона воздействуют на несдетонировавший заряд и воспламеняет его.

Горючесть оценивают двумя методами: по минимальной навески воспламенителя и времени задержки; по критическому давлению поджигания при фиксированном воспламенителе.

Большинство аммиачно-селитренных ВВ характеризуются сравнительно не высокой горючестью. Хлористый натрий, калий, аммоний при содержании их в составе АСВВ в количестве до 10 % повышает горючесть, а выше снижает. Введение в состав НГ повышает горючесть (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Зависимость  $P_{кр}$  от содержания и вида антипирена аммонита 6ЖВ

Добавка, % содержания	$P_{кр}$ , МПа
Без добавки (чистый 6ЖВ)	1,4
Na 5, 10, 20	1,0; 1,2; 1,4
NH <sub>4</sub> Cl 2, 5, 10, 20	0,5; 1,2; 1,4; 2,0
НГ 2, 6, 10	1,0; 0,7; 0,7
Оксалат аммония 5; 10	3,2; 10,0
Формиат кальция 4	2,6

Наши исследования показали, что при снижении КБ в отрицательную сторону горючесть не меняется, а также введением в состав компонентов, обладающих большой теплопоглощающей способностью вследствие высокой теплоемкости или способности к разложению,

фазовому переходу с эндотермическим эффектом. Кроме условия наличия эндоэффекта, горючесть будет понижаться при использовании веществ с температурой плавления или разложения не более 90–100 °С, т. е. ниже температуры начала активного разложения нитроэфиров.

Например: диаммоний фосфат ( $t_p = 70\text{ °C}$ ) – 4,5 г восп.; аммоний фосфат ( $t_p = 160\text{ °C}$ ) – 1,2 г восп.

### 3.8 Водоустойчивость предохранительных ВВ

Водоустойчивостью называют способность ВВ сохранять свои взрывчатые свойства при контакте с водой. С некоторыми ВВ или их компонентами вода может взаимодействовать, растворяя их или вступая в химическую реакцию. С другими – вода не взаимодействует, но способна проникать между частицами вещества, что приводит к флегматизации ВВ, снижению или полной потере детонационной способности. Основные компоненты промышленных ВВ гидрофильны, поэтому ВВ необходимо защищать. Для защиты от воды используют два способа: внешнюю гидроизоляцию и придание водоустойчивости ВВ.

Внешнюю изоляцию достигают использованием различных влагонепроницаемых упаковочных материалов, свойства которых приведены ниже:

Материал:	Процент увлажнения АС:
<i>пленка полиэтиленовая</i> .....	0,03
<i>бумага с пленкой полиэтилена</i> .....	0,04
<i>обрезанная бумага</i> .....	0,3
<i>бумага покрытая слоем парафин петролатума</i> .....	0,7
<i>пленка полихлорвиниловая</i> .....	0,9
<i>пленка полиамидная</i> .....	2,5

Водоустойчивость самого ВВ основана на понижении смачиваемости их водой при введении в состав гидрофобных добавок.

По структуре порошкообразные вещества следует рассматривать как системы, состоящие из множества капилляров. В узкое пространство между частицами ВВ вода впитывается, если частицы смачиваются ею, и не впитываются, если частицы ее отталкивают. При введении в состав ВВ тонкоизмельченного гидрофобного компонента (стеараты Са, Zn, асфальтиты и т. д.) от 1 до 3 %, порошковые ВВ становятся более водоустойчивыми. Создается пространственная гидрофобная решетка, препятствующая проникновению воды вглубь заряда по капиллярам. В этом случае замокание заряда определяется соотношением двух основных, противоположно направленных сил: капиллярного и гидростатического давления. Результирующая определяет время замокания. Механизм замокания заключается в разрушении пористой

структуры и гидрофобной решетки из-за растворения в воде растворимых компонентов. В ВВ, содержащих н/э, действие гидрофобных добавок ослабляется тем, что они смачиваются гидрофильными н/э. Для ослабления этого действия н/э желатинизируют, вводя в них нитроцеллюлозу. Еще более высокую водоустойчивость ВВ можно получить, если наряду с гидрофобизацией состава вводить в ВВ набухающие в воде добавки. В этом случае при контакте с водой на периферии патрона образуется гелеобразующий слой, который препятствует проникновению воды вглубь патрона (гуаргам, ПАА, NaКНЦ).

В высокопредохранительных ВВ используют два способа защиты: внешнюю изоляцию и внутреннюю гидрофобизацию.

Водоустойчивость патронов определяют непосредственно замочкой в воде на глубине 1 м или в лаборатории на гидростатическом приборе.

Гидрофобные добавки (1 %):	Водоустойчивость аммонита, см:
<i>стеарат кальция</i> .....	90
<i>парафин-мазут</i> .....	85
<i>парафин</i> .....	70
<i>сажа</i> .....	16
<i>асфальтит</i> .....	33
<i>стеарин</i> .....	27
<i>КМЦ</i> .....	8
<i>канифоль</i> .....	33

### 3.9 ВВ для синтеза и получения наноматериалов

Искусственные алмазы во всем мире относятся к стратегическим материалам, так как играют важную роль в развитии промышленной индустрии. С момента первого успешного синтеза прошло почти 50 лет, но мировое производство искусственных алмазов не превышает 10 т в год. Это объясняется трудностью создания условий необходимых для его синтеза. На фазовой диаграмме состояния углерода показаны методы и границы параметров давления ( $P$ ), температура – параметров, при которых осуществляется промышленный синтез. Синтез реализуется при нагружении графита в специальных устройствах сохранения давлением не менее 60 кбар и температурой не менее

1000 °С. Существующие методы малопроизводительны, неэкономичны. Поэтому во всех технически развитых странах постоянно ведутся поиски новых эффективных методов и технологий получения искусственных алмазов.

Принципиально новые возможности для реализации прогрессивных технологий появились с связи с разработкой советскими учеными детонационного метода синтеза. Когда нагружение графита осуществляется в детонационной волне в результате прямого воздействия параметров давления и температуры, создаваемого детонацией ВВ.

Первые результаты в этом направлении были получены в Институте химфизики, Черноголовка по следующей схеме: заряд ВВ из гексогена с сажей подрывается в центре взрывной камеры. При этом в детонационной волне реализуется давление 23–25 ГПа, а максимальный выход алмаза от веса ВВ не превышает 3,5 %.

Известно, что в ВВ с отрицательным кислородным балансом в продуктах взрыва образуется углерод. Если при этом параметры давления и температуры в детонационной волне соответствуют области стабильности алмаза на фазовой диаграмме, то выделяющемуся свободному углероду термодинамически выгоднее находиться в форме алмаза. Данный вывод был реализован в совместных исследованиях ФНПЦ «Алтай» и Института гидродинамики. Результат оказался удивительным и неожиданным, т. к. подобные предположения высказывались ранее. Но прецезионные исследования, проведенные в США Мадером, Орнеласом и у нас в Черноголовке, не имели успеха. В нашем случае новый физический факт был достигнут благодаря удачному сочетанию не только термодинамических, но и кинетических, и газодинамических условий, необходимых для данного синтеза, о которых будем говорить дальше. Так, приоритетный результат был получен на литом заряде тротил-гексогена в массовом соотношении 50/50 во взрывной камере, заполненной углекислым газом. При этом в продуктах взрыва содержание алмаза находилось до 70 %, а выход алмаза от веса ВВ – 7 %. Средний размер частиц составил 40–60 ангстрем, что позволило назвать их ультрадисперсными алмазами.

По сравнению с известными способами детонационный синтез алмазов из углерода ВВ производителен и экономичен (рисунок 3.11). Его развитие и промышленное освоение позволяет реально осуществить выход на крупнотоннажное производство и потребление алмазов.

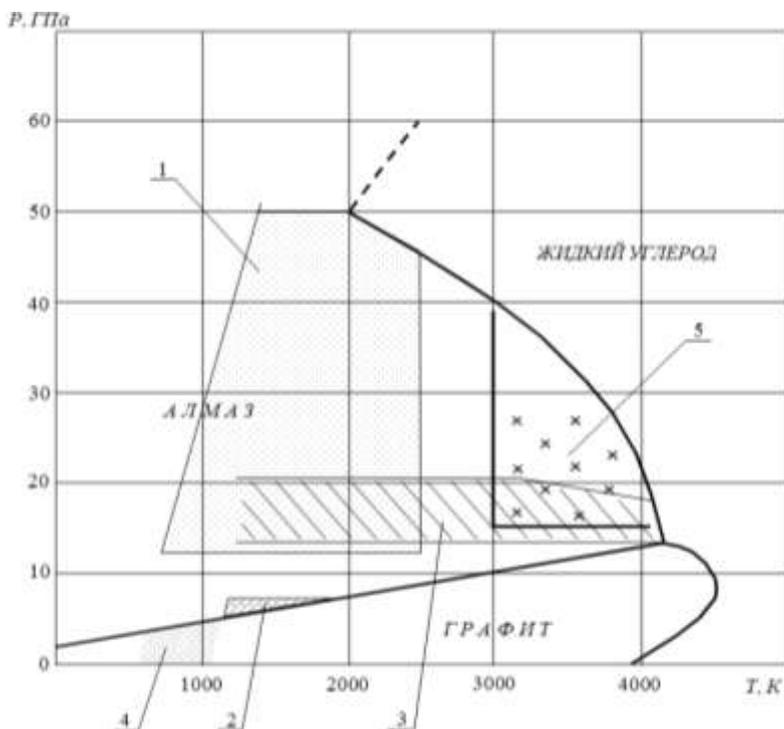


Рисунок 3.11 – Фазовая диаграмма состояния углерода [9] с указанием областей синтеза различными методами: ударно-волновой синтез (1); статический синтез с использованием катализатора (2); статический синтез без катализатора (3); эпитаксиальный синтез (4); детонационный синтез (5)

Прежде чем перейти к термодинамике процесса, рассмотрим состав продуктов синтеза и метод его анализа (рисунок 3.12). КПВ, кроме углерода, состоящего из неалмазных форм углерода и УДА, содержит примеси: твердые (технологические) и летучие (адсорбированные) газы, влагу. Содержание летучих примесей в продуктах взрыва может достигать 50 % по массе и сохраняться в очищенном УДА. Поэтому оценка углерода и алмаза весовыми методами могла давать погрешность до 40 %. Были разработаны специальные методы оценки общего конденсированного углерода, неалмазные формы углерода и их разнице собственно УДА. Метод общепризнан и используется в экспериментальной и производственной практике.

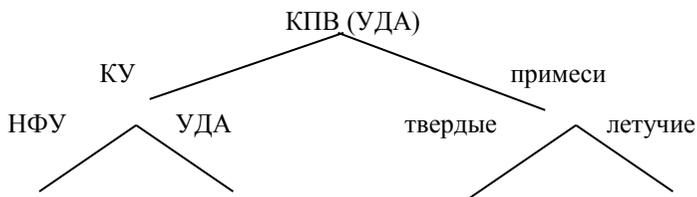


Рисунок 3.12 – Состав КПВ и УДА

Исследование в камере на модельном составе ТГ показали, что определяющим значение на выход УДА оказывает наличие свободного углерода в продуктах взрыва и  $P$  в детонационной волне. Так при детонации чистого тротила образуется 17 % конденсированного углерода от массы ВВ, а алмаза только 2 %. При добавлении гексогена общий выход КУ падает. Но содержание алмаза в КУ растет, растет и выход алмаза от веса ВВ (рисунок 3.13).

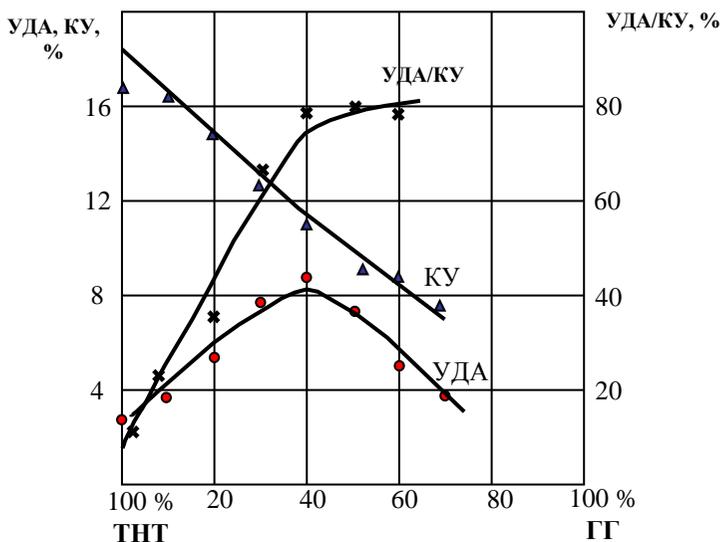


Рисунок 3.13 – Выход КУ и УДА из литевых составов ТГ

Сравнение экспериментальных данных по выходу УДА в конденсированном углероде от параметров давления в детонационной волне для разных составов и при разной плотности показало, что образование алмаза начинается при давлении порядка 16 кбар, растет с ростом

давления и достигается 80 % при давлении 22 кбар (см. рисунок 3.13). Выше выход УДА не может расти, так как существуют краевые эффекты, где параметры давления ниже ( $P$ ), чем в центральной части заряда.

Полученные значения оптимального давления позволили проанализировать различные классы ВВ и выявить некоторые кинетические особенности ВВ.

Из порохов и топлив наиболее перспективными оказались нитроцеллюлозные ВВ баллистического типа. Для данных ВВ выход углерода составляет 6–10 %, но давление в детонационной волне невелико, поэтому как по расчету, так и в эксперименте выход УДА в продуктах взрыва не превышает 30 %, а от веса ВВ составляет 2–3 %.

В качестве ВВ, богатых углеродом, рассматривались специальные смеси на основе компонентов СТГ. По данным расчета, содержание горючесвязующих в смеси с гексогеном, октогеном в количестве 15–20 % обеспечивает требуемые параметры давления в детонационной волне и высокий выход углерода. Но в экспериментах выход УДА оказался ниже расчетных практически на порядок, в 2–2,5 раза ниже оказался выход и КУ. Последнее свидетельствует о том, что выделение свободного углерода в детонационной волне осуществляется не мгновенно, а с течением времени и в случае с углеводородами полного их разложения не достигается. Следовательно, время роста УДА из углеводородов будет меньше, чем из ВВ. В эксперименте это проявляется в снижении выхода и размера частиц алмаза.

Из бризантных ВВ, по данным расчета и экспериментов, наиболее интересными оказались нитросоединения ароматического ряда. Большинство из них по термодинамическим параметрам близки к тротилу. Поэтому для получения максимального выхода УДА они должны использоваться совместно с гексогеном или октогеном. Для данных ВВ выход углерода согласуется с расчетными данными, а содержание алмаза в КУ определяется давлением в детонационной волне. Для более мощных ВВ он соответственно выше. Самостоятельное применение с большим выходом УДА могут найти тетрил, тринитробензол, тринитроанилин. Но при прессовании плотность заряда реализуется не выше 0,8 от теоретической, отсюда давление ниже и по выходу УДА, они начинают проигрывать модельной смеси.

По сравнению с инертными углеводородами условия для роста алмаза из углерода бризантных ВВ реализуются более благоприятные. Но, судя по тому, что размеры алмаза отличаются из разных ВВ, кинетические аспекты проявляются и для них.

В таблице 3.8 приведены результаты исследований кинетики синтеза алмаза с помощью меченых атомов из состава ТГ. Оценивались доли алмаза, образующиеся из углерода гексогена и углерода ТНТ.

Таблица 3.8 – Исследования изотопным методом сплавов ТГ

ВВ	$\rho_{ВВ}$ , г/см <sup>3</sup>	$a_{ТГ}$ , %	$a_{ТНТ}$ , %	$c_{ТГ}/c_{ВВ}$ , %
ТГ 80/20	1,64	2,6	97,3	9,9
ТГ 70/30	1,65	4,4	–	15,8
ТГ 60/40	1,67	4,9	94,7	22,6
ТГ 40/60	1,70	14,0	84,0	39,7

В таблице 3.8 приведены результаты исследований кинетики синтеза алмаза с помощью меченых атомов из состава ТГ. Оценивались доли алмаза, образующиеся из углерода гексогена и углерода ТНТ. И тот и другой участвуют в образовании алмаза, но основной вклад вносит тротил. При этом, что интересно, при увеличении содержания гексогена в смеси до 60 %, доля общего углерода в продуктах ВВ увеличивается до 40 %, а вклад в образование алмаза все равно мал. Качественно полученные результаты можно объяснить из анализа структур и учета энергий связи в молекулах ВВ. Из сравнения энергии связей в молекуле тротила можно предположить, что разложение начнется из обрыва наименее прочных связей. В этом случае кольцо углерода или его фрагменты из атомов углерода могут выступить зародышами образования алмаза. В случае гексогена разрыв будет проходить по кольцу, и в качестве зародыша здесь будут выступать частицы, образующиеся из отдельных атомов углерода, которым еще необходимо время для освобождения от атомов водорода. В последнем случае малое время существования выделившегося углерода в зоне химических реакций в конечном счете должно сказываться на размерах частиц, а следовательно, и массовом выходе УДА. Оценить размер частиц из гексогена не представляется возможным, так как он в чистом виде при детонации не выделяет углерод. Поэтому были рассмотрены специальные ВВ – Эрор и ДНП, близкие по кинетике и способные выделять углерод в продуктах взрыва. По термодинамике Эрор близок к ТГ 50/50, а ДНП к тротилу. Эксперименты в камере показали, что при равных параметрах давления в детонационной волне размеры частиц алмаза для ДНП и Эрора меньше, чем для ТГ, существенно ниже выход и содержание алмаза в продуктах взрыва.

Влияние структуры на кинетику образования ВВ подтвердилось другими исследованиями.

На зависимости скорости детонации от плотности заряда ДНП, так же как и для ароматических структур, в районе 17 ГПа наблюдается излом, связанный с образованием алмаза в зоне химических реакций. Но отклонение зависимости от первоначального хода для ДНП составляет 100 м/с, для тетрила, тротила – 300 м/с.

Зависимость электросопротивления продуктов детонации от плотности ВВ имеет такой же вид, как и для ароматических ВВ. Электросопротивление продуктов сначала падает, а при плотности, соответствующей излому, начинается обусловленный образованием алмаза рост электросопротивления. При этом спад электропроводности в  $e$  раз для ДНП происходит за 2–3 с, что по времени дольше, чем для ароматических ВВ. Это свидетельствует о том, что скорость образования алмаза в случае ДНП ниже, чем ароматических ВВ, средний размер частиц определенный методом малоуглового рассеивания в случае ДНП также в два раза ниже.

Логарифмически нормальный вид кривой свидетельствует о том, что образование алмаза осуществляется не по диффузионному механизму, а за счет коагуляции или слияния столкнувшихся частиц (рисунок 3.14). В этом случае повышение температуры в детонационной волне должно привести к увеличению размера частиц.

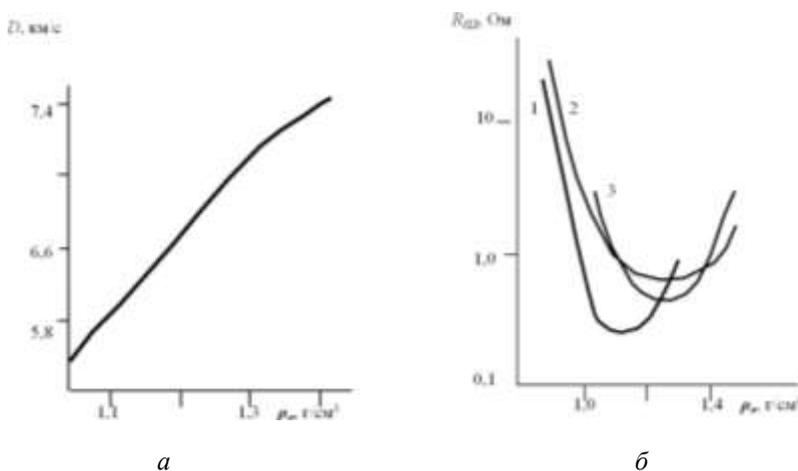


Рисунок 3.14 – Зависимость скорости детонации от начальной плотности ДТН (а); влияние  $p_0$  на  $R_{DD}$ : ДНП (1), пикриновая кислота (2), тетрил (3) (б)

Исследования ВВ с добавкой алюминия, а также октогена с бензолем, предварительно нагретого при давлении 10 атм, подтвердили это. По сравнению с контрольными экспериментами температура выросла примерно на 300–400 °С, и размер частиц в эксперименте увеличился в 2–4 раза. Полученные размеры частиц соизмеримы с размерами частиц алмаза, синтезированные по методу Черноголовки, т. е. из

гексогена с графитом. Было высказано предположение, что синтез алмаза и в этом случае осуществляется не из графита, а из углерода гексогена. В таблице 3.9 приведены результаты по синтезу алмазов из смеси ГГ с добавками. Выход алмаза невысок и практически не зависит от содержания добавки. Примерно такой же выход реализуется, если вместо сажи использовать бор, серу или магний. При этом в случае бора размер частиц алмаза соизмерим с размером алмазов, полученных на саже. Результат многообещающий, но для окончательного вывода необходимы эксперименты с мечеными атомами.

Образование алмаза осуществляется в зоне химических реакций, последующее их сохранение достигается в результате разлета продуктов детонации в инертной по отношению к углероду среде. В зависимости от условий разлета потери УДА могут быть значительными (рисунок 3.15).

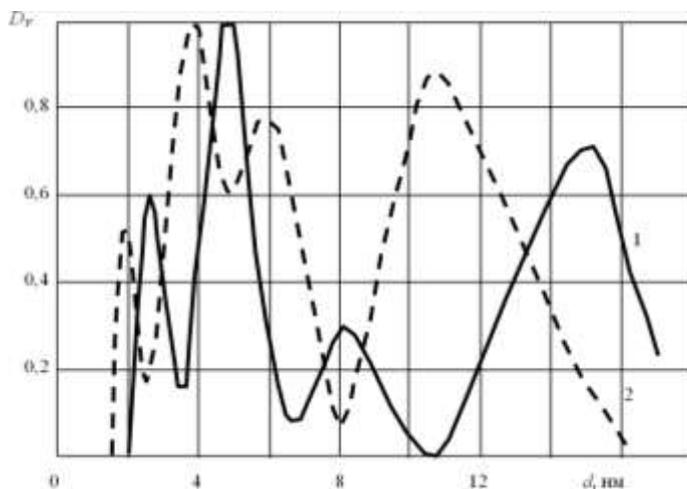


Рисунок 3.15 – Распределение по размерам частиц УДА, полученных в экспериментах с нагретым бензолом (1) и алюминием (2)

Таблица 3.9 – Результаты по синтезу алмазов из смеси ГГ с добавками

Добавка	Содержание добавки, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	КУ, %	УДА, %	БЭТ, м <sup>2</sup> /г
1	2	3	4	5	6
Сажа	4	1,38	9,38	1,71	76,3
		1,56	11,8	2,37	44,6
Сажа	12	1,15	14,9	0,48	39,3
		1,47	15,2	3,35	

Продолжение таблицы 3.9

1	2	3	4	5	6
Сажа	18	1,12	17,7	0,29	44,1
		1,31	16,8	1,64	
Бор аморфный	4	1,34	13,3	1,21	84,0
	8	1,53	10,1	0,57	113,5
Сера	4	1,62	8,1	1,30	204,5
	8		6,1	0,72	243,7
Магний	6	1,56	7,9	1,28	204,9
Без добавки		1,61	7,0	0,6	264,0

Так при исследовании состава ТГ-50 в различных газовых средах наибольший выход УДА был получен в  $\text{CO}_2$ , но в 2 раза ниже, чем следует из термодинамики, и уменьшался в ряду азота, аргона, гелия и практически исчезал в вакууме (таблица 3.10). Такая же картина наблюдается и для выхода конденсированного углерода. Данные результаты впервые показали, что потери УДА при расширении связаны как с участием его во вторичных реакциях, так и за счет графитизации. И эти потери меньше в среде с большой теплоемкостью и плотностью.

Таблица 3.10 – Выход КУ и УДА в контролируемых газовых средах (ТГ 50,  $\rho = 1,67 \text{ г/см}^3$ ,  $m = 100 \text{ г}$ )

Среда			КУ, %	УДА, %	УДА/КУ, %
Состав	$\rho$ , $\text{кг/м}^3$	$C_v$ , $\text{Дж/моль}\cdot\text{К}$			
$\text{CO}_2$	1,786	45,840	8,53	3,50	41,03
$\text{N}_2$	1,137	24,372	6,12	0,79	12,91
Ar	1,622	12,464	2,46	0,05	2,11
He	0,016	12,473	2,42	0,19	7,85
Вакуум	0,011	22,456	0,03		

При создании избыточного давления в камере выход алмаза во всех средах с ростом давления растет. При этом для обеспечения равного выхода УДА менее эффективные среды должны находиться под существенно большим давлением. Если построить зависимость выхода УДА от плотности и теплоемкости используемых сред, то все экспериментальные точки ложатся на кривую, которая растет и достигает некоторого предела (рисунок 3.16). При меньшей массе ВВ этот предел достигается при меньших значениях теплоемкости.

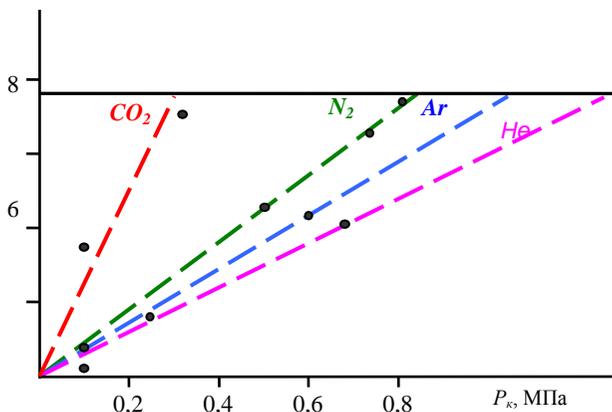


Рисунок 3.16 – Выход УДА при избыточном давлении в камере (ТГ 50,  $\rho = 1,67 \text{ г/см}^3$ ,  $m = 100 \text{ г}$ )

Из анализа результатов были получены количественные выражения для выхода алмаза в зависимости от условий синтеза и для оптимальной массы ВВ, при которой потери УДА при разлете будут минимальны. Согласно этой зависимости массу ВВ можно увеличивать при использовании сред с большей теплоемкостью и плотностью, при увеличении объема и давления в камере и при снижении теплового эффекта взрыва. Полученные зависимости позволили проверить некоторые решения, важные для технологии.

На рисунке 3.17 приведены результаты исследований по синтезу алмазов в углеводородных и кислородосодержащих средах. Термодинамический выход в среде азота для ТГ-50, массой 100 г реализуется при давлении в камере 7 атм. При добавлении кислорода выход алмаза сохраняется, но при существенно большем давлении и чем больше содержание кислорода, тем выше это давление. Это значит, что в промышленной технологии при появлении воздуха в камере алмаз можно сохранить, но при этом масса ВВ будет снижаться.

В углеводородных средах, имеющих теплофизические свойства выше, чем азота и  $CO_2$ , термодинамический выход был достигнут в соответствии с расчетом при меньших давлениях (см. рисунок 3.17). Но здесь обнаружился интересный экспериментальный факт, аномально высокий выход алмаза, связанный, на наш взгляд, с появлением дополнительного алмаза из углеводородов. Позднее американцы подтвердили, что в ударной волне углеводороды разлагаются с образованием алмаза.

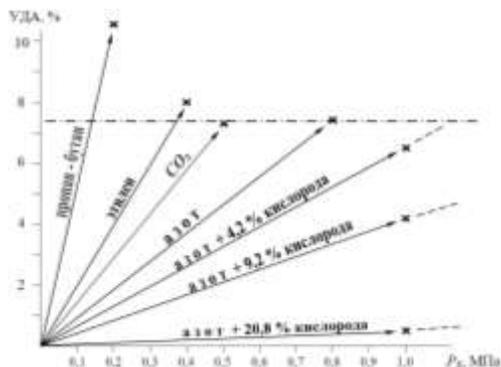


Рисунок 3.17 – Синтез УДА в углеводородо- и кислородосодержащих средах ( $V_K = 0,175 \text{ м}^3$ ; ТГ 50;  $\rho = 1,67 \text{ г/см}^3$ )

На рисунке 3.18 приведена зависимость выхода алмаза от остаточной температуры в камере, эта область соответствует экспериментам в среде азота при 1 атм, а эта область соответствует азоту при 8 атм. Расчет показывает, что остаточная температура в камере снижается, если ввести в состав или окружить заряд охладителями. Так с 10 % охладителя в составе ВВ и 30 г воды на поверхности выход должен увеличиться, но незначительно, 200 г охладителя на поверхности заряда будет достаточно для синтеза алмаза без потерь. Эксперименты со штатными охладителями в камере полностью подтвердили это и показали, что с помощью охладителей можно значительно поднять массу заряда в технологии.

Полученные результаты на модельной установке полностью подтвердились в условиях производства и легли в основу промышленной технологии.

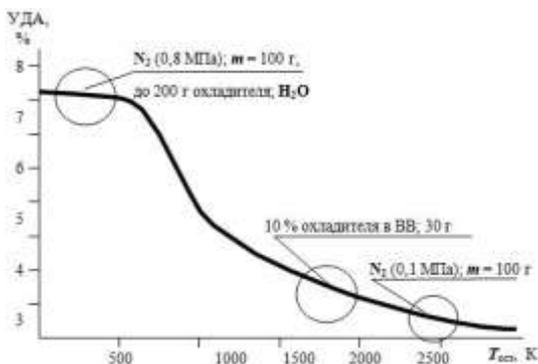


Рисунок 3.18 – Выход УДА от остаточной температуры во взрывной камере (ТГ 50)

В камере объемом 3 м<sup>3</sup> в среде собственных ПВ оптимальная масса заряда составила 400 г, в среде азота при давлении 4 атм – 1,5 кг, а в воздушно-механической пене – 3,0 кг.

Технологическая схема синтеза показана на рисунке 3.19.

Синтез осуществляется из ТГ-60 в среде собственных продуктов взрыва. Среда по теплофизическим свойствам равноценна азоту и способна накапливать тяжелые газы. После взрыва продукты под собственным давлением истекают из камеры через циклоны, где улавливаются технологические примеси, и часть КУ попадают в установку гидроулавливания под столб воды. Здесь происходит разделение с газообразными продуктами и накопление твердой фазы. После накопления суспензия перекачивается в центрифугу, где отделяются твердые продукты, а фугат возвращается в процесс. Такая схема процесса позволила решить две основные задачи – приступить к выпуску продукции с минимальными затратами на организацию производства и параллельно доводить технологию до уровня автоматизированного комплекса. Силами большого коллектива технологов, конструкторов, автоматчиков такой комплекс был создан. Вместо капсуля детонатора, загрязняющего целевой продукт, инициирование осуществляется фторопластовой пулей. В качестве ВВ используется состав ТГ с 5 % сажи, более эффективный по выходу алмаза и технологичный, чем ТГ. Доставка заряда, подача в камеру осуществляется механизировано. Контроль за последовательностью и синхронностью операций выполняет автоматика. В результате автоматизации процесса цикл между подрывами снизился с 8 мин до 1,5 мин, а мощность установки увеличилась до 3 т/год.

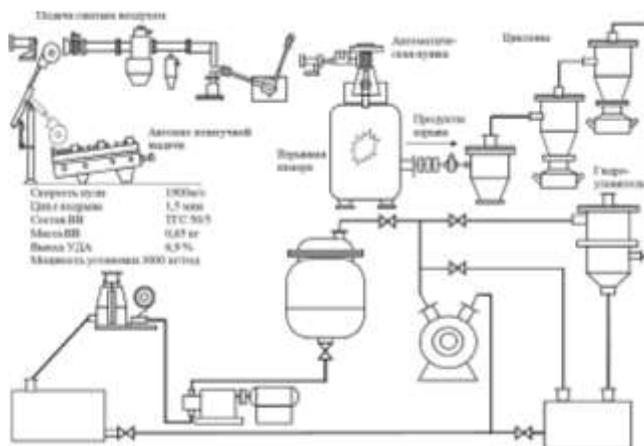


Рисунок 3.19 – Роботизированный комплекс фазы синтеза

Мы рассмотрели только две стадии получения алмаза – это синтез и сохранение, но более остро стояла задача выделения или обогащения алмаза из продуктов синтеза. В мировой практике эффективных и производительных методов обогащения алмаза не было. Лучшие технологии обогащения алмаза от неалмазных форм углерода основывались на использовании расплавов щелочей (США, фирма Дюпон) или у нас в СССР кипячением в хлорной кислоте при  $t = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Из-за взрывоопасных свойств хлорной кислоты процесс обогащения проводится в открытых стаканах с объемом не более 2 л в присутствии человека. Поэтому разработка метода обогащения детонационного алмаза осуществлялась параллельно с синтезом. Были рассмотрены физические, газофазные и кислотные методы. Физическими методами с привлечением специальных жидкостей, ультразвука, суперцентрифуг выделить алмаз не удалось. Из газофазных методов лучшие результаты были получены с помощью кислорода воздуха (рисунок 3.20). На термовесах были найдены условия по темпу нагрева и температуре прокаливания, при которых алмаз сохраняется, а неалмазные формы углерода полностью окисляются. Моделирование условий на пилотной установке показали, что при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  процесс длится более 6 ч, при увеличении температуры увеличиваются потери алмаза, а процесс все равно длится часы.

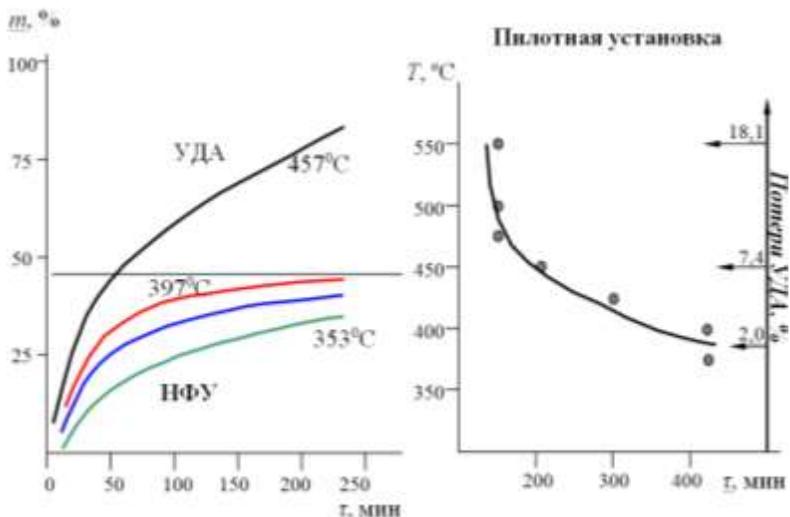


Рисунок 3.20 – Обогащение УДА кислородом воздуха

В жидких окислительных смесях обогащение реализуется без потерь УДА, эффективно и в условиях более мягких, чем с продуктами традиционных методов синтеза. Наиболее привлекательными с точки зрения экологии, взрывобезопасности, доступности сырья являются серно-азотные смеси. К тому же, они оказались работоспособными для обогащения алмазов, полученных по методу Черноголовки. Недостатком этой смеси является большой расход кислот, на 1 г требуется 70 г смеси, так как не вся азотная кислота расходуется на окисление НФУ, основная масса ее уносится из реакционной зоны. Проблема была решена при переходе на нитроолеумные смеси (рисунок 3.21). В практике обогащения данные смеси применялись впервые и требовали изучения. Экспериментально получено, что в зависимости от мольного соотношения свободного серного ангидрида к азотной кислоте температура кипения смеси с ростом  $\alpha$  растет вплоть до 220 °С. При этом унос азотной кислоты подавляется с ростом  $\alpha$  вплоть до температуры кипения серной кислоты.

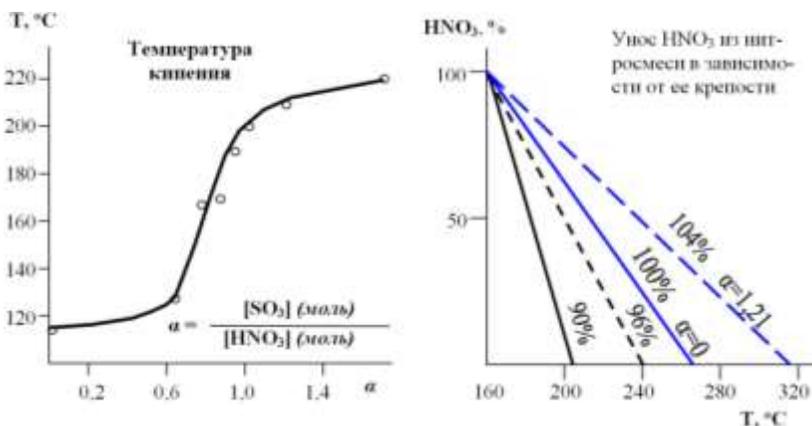


Рисунок 3.21 – Нитроолеумные смеси (содержание  $HNO_3$  в смеси 12–20 %)

Окислительная способность нитроолеумной смеси с ростом  $\alpha$  падает. Но время обогащения в зависимости от  $\alpha$  различается только при умеренных температурах (рисунок 3.22).

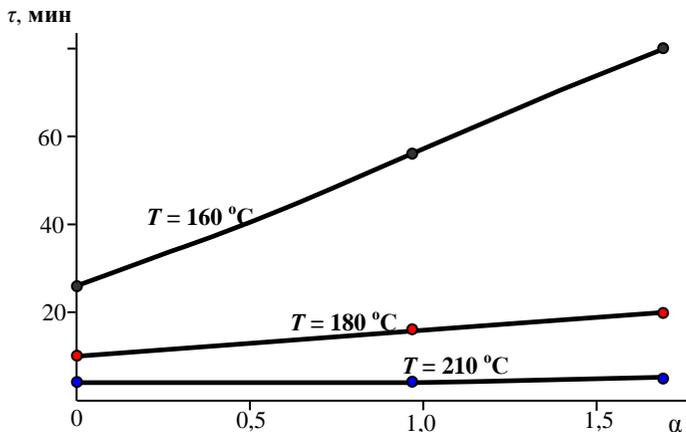


Рисунок 3.22 – Обогащение УДА в нитроолеумных смесях

При температуре выше  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  время для разных  $\alpha$  практически одинаково, но, что важно для технологии, расход кислот при этом снижается. И только в этих смесях достигалась очистка алмазов других методов получения. Результаты показали, что для продуктов детонационного синтеза  $\alpha$  смеси достаточно держать на уровне  $0,5\text{--}1,0$ , для алмазов статичного синтеза, например, достаточно  $0,5\text{--}1,5$ .

Малые времена процесса в области высоких температур позволили организовать процесс очистки в непрерывном режиме с использованием трубчатого реактора проточного типа. Поднимаясь по реактору, смесь прогревается и по мере движения по его объему обогащается и сливается в верхней части реактора. Найденное техническое решение позволило разработать всю технологическую цепочку (рисунок 3.23). В реактор смеситель дозируется нитросмесь и олеум. Готовая нитросмесь смешивается с продуктами синтеза и дозируется в реакторы, которые могут работать попеременно или последовательно. Температура в реакторе поддерживается автоматически. Суспензия очищенного УДА разбавляется в аппарате водой и распределяется по промывным аппаратам. Основной реактор очищения имеет рабочий объем всего 13 л, производительность УДА – 300 г/ч, что полностью обеспечивает переработку продукции, поступающей с фазы синтеза.

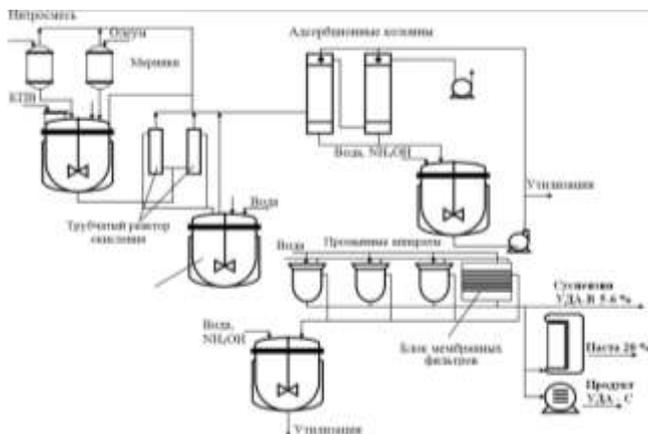


Рисунок 3.23 – Схема химической очистки УДА

Качество и свойства промышленных продуктов с фазы синтеза и очистки проведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Физико-химические свойства УДА и УДАГ

Показатель	УДА	УДАГ	Метод определения
1	2	3	4
Цвет	серый	черный	визуальный
Кристаллическая структура	кубическая, аморф. (30 %)	аморф., гексогон., куб.	рентгеноструктурный
Параметр решетки	0,3562		рентгенофазовый
Размер частиц, мкм	4–6	1–6	электронная микроскопия
Элемент. состав, %:			
С	84–88	84–89	микроанализ сжиганием в токе кислорода
Н	0,8–1,2	0,3–1,1	
N	1,5–2,5	3,1–4,3	
О	8–10	4–8	
Несгор. примеси, %	0,5–2,0	3–6	сжиганием
Энтальпия образования, кДж/кг			
экспериментальная	2580		калориметрический
расчетная	3600		

Продолжение таблицы 3.11

1	2	3	4
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,1–3,2	2,2–2,8	пикнометрический
Удельная площадь, м <sup>2</sup> /г	270–330	280–460	адсорбцион. (БЭТ)
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	0,5–1,2	0,5–0,8	адсорбционный
Адсорбированные и хемосорбированные вещества	10–12	8–10	хроматографический
Температура начала окисления, °С	480–510	310–350	термогравиметрический – прокаливание в вакууме
графитизации, °С	1100		

Дефектность кристаллической решетки, стабильный элементный состав, высокая энтальпия образования, склонность к агрегации и образованию фрактальных структур, насыщенная функциональными кислородосодержащими группами поверхность, реакционная способность являются неотъемлемыми свойствами УДА детонационного синтеза и именно они во многом определили области их практического использования.

По морфологии, микроструктуре, элементному составу УДА и УДАГ близки между собой. Поэтому УДАГ как продукт обладает также потребительскими свойствами.

На рисунке 3.24 приведены сравнительные результаты исследования триботехнических характеристик масла при разных нагрузках. По сравнению с чистым маслом добавка УДАГ приводит к снижению коэффициента трения и как следствие снижению температуры масла в зоне трения и износа колодок. При этом предельная нагрузка повысилась в 3 раза. Здесь в полной мере проявились такие свойства УДАГ, как наноразмер и округлая форма частиц, адсорбционные свойства, седиментационная устойчивость в масляных суспензиях. В зоне трения всегда присутствуют твердые частицы с масляной пленкой на поверхности, что препятствует возникновению сухого трения. Поэтому данный эффект достигается на всех смазочных материалах. Оптимальные концентрации, для которых приведены ниже.

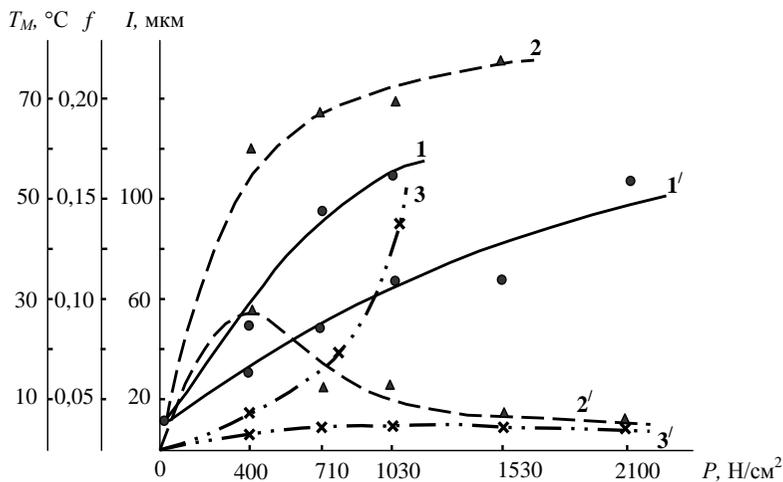


Рисунок 3.24 – Результаты исследования триботехнических характеристик масла. Изменение температуры масла  $T_m$  в зоне трения ( $I$ ); коэффициента трения  $f$  ( $2$ ) и износа  $J$  ( $3$ ) для чистого масла И-50 и с добавкой КУ 0,1 % (кривые  $1^1$ ,  $2^1$  и  $3^1$  соответственно) при различной удельной нагрузке

По данным прецизионных исследований Токийского университета коэффициент трения масла с добавкой УДАГ снижается на порядок, но результат проигрывает известной присадке «Мобил». Присадка «Мобил» в отличие от УДАГ более сложная по составу. Двигаясь в этом направлении, были получены детонационным методом порошки УДАГ, легированные различными добавками функционального действия.

Такие свойства УДАГ, как стойкость в кислых средах и седиментационная устойчивость, позволили успешно применить его в процессах получения композиционных покрытий методом химического или электрохимического осаждения металлов. При введении УДА в процесс для разных металлов наблюдается одна и та же картина. Снижается размер зерна, увеличивается микротвердость, и повышается износостойкость покрытий. Снижение износа нельзя объяснить только включением УДА, так как содержание его в покрытии, например электрохимического никеля, не превышает 1,5 %, а в хромовом покрытии 0,05 %. Благодаря избыточной поверхностной энергии УДА оказывает структурирующее влияние на осаждаемые пленки металлов.

Так, с увеличением концентрации УДА в электролите хромирования наблюдаются изменения в кристаллической структуре хрома, снижается размер зерна и растет микротвердость (таблица 3.12). При максимальных значениях микротвердости наблюдается самая разупорядоченная структура хрома. Использование данного эффекта в промышленной технологии подтвердили эффективность хром-алмазных покрытий.

Таблица 3.12 – Влияние добавки НА в электролит на свойства осадков различных металлов

Тип осадков	Размер зерна, мкм		Микротвердость, ГПа		Кратность повышения износа
	исходный	с НА	исходный	с НА	
Хром электрохимический	0,013	0,009	9–11	11–14	2–4
Никель электрохимический	3,5–5,0	0,1–0,5	2,8–3,0	4,0–5,8	2–5
Медь электрохимическая	2,0–8,0	0,2–0,5	2,0–2,1	3,2	–
Кобальт – фосфор электрохимический	–	–	5,25	6,8	4
Медь химическая	0,5–1,0	0,1–0,5	2,0	6,5	–

Полирование – это традиционная область использования алмаза. Лучшие полировальные абразивы имеют размеры частиц не менее 0,1 мкм. УДА в суспензии имеет размеры частиц на порядок ниже, при этом грансостав практически однороден. Все это позволило при полировании с УДА на ряде материалов получить рекордную в мировой практике чистоту поверхности (таблица 3.13). Сравнение полирующей способности порошков УДА с близкими по грансоставу микропорошками показали, что, имея меньшую зернистость, пасты с УДА обеспечивают более высокий класс чистоты, но проигрывает не намного по абразивной способности. Интересно отметить, если заменить часть крупного абразива на УДА, то шероховатость поверхности снижается, а абразивная способность также снижается, но в пределах допустимых норм. Аналогичные результаты получены для абразивных материалов на основе твердых связок, но еще более значимые результаты получены в плане увеличения их прочностных свойств. Так базовые значения вулканитовых абразивных материалов с введением УДАГ увеличиваются по прочности, деформации, и снижается по истираемости. На УДА эти эффекты более значительны, а на термокорунде слабое улучшение свойств проявляется лишь при 20 %.

Таблица 3.13 – Результаты полирования различных материалов суспензией НА

Материал	Шероховатость $R_a$ , нм
Твердый сплав	1–5
Сталь	5–6
Сапфир	5–6
Кварц	0,5–1,5
Плавленный оксид кремния	0,5–1,0
Кремний	0,5–1,5
Кристалл NaCl	2–3
Кристалл KBr	2–3

Данный результат в практике известен как эффект дисперсного упрочнения, когда небольшие количества активных высокодисперсных добавок приводят к существенному изменению физико-механических свойств.

Дисперсным упрочнением можно объяснить свойства металлов и полимеров с добавками УДА, полученными методом горячего прессования. Так, микротвердость образцов алюминия с увеличением содержания УДА растет, приближается к низкосортным сталям при сохранении преимуществ легкого металла (таблица 3.14). Микротвердость сплавов Al и Cu, полученных в режиме СВС, с добавкой УДА выше, при этом снижается пороговая температура спекания. В волне горения температура достигает 1600 °С, но фазовый состав свидетельствует о том, что алмаз при этих условиях сохраняется.

Таблица 3.14 – Свойства алюминия с НА

Содержание НА, %	Микротвердость, ГПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	Теплопроводность, Вт/(м·К)
0	0,76	2,73	0	162
2,5	1,81	2,71	0,5	141
10	1,97	2,69	1,1	101
20	2,68	2,71	1,9	64
50	5,22	2,6	1,5	9,2

При этом по степени воздействия УДА и УДАГ в сравнении с другими дисперсно-упрочняющими добавками, такими как двуокись кремния, нитрид кремния, дисульфид молибдена занимает лидирующее положение.

На рисунке 3.25 приведены свойства резин в зависимости от содержания УДАГ. Лучшие результаты получены при дозировках УДАГ в количестве 1–3 массовых частей на 100 массовых частей каучука.

В этом диапазоне наблюдается рост таких показателей, как сопротивление истиранию, сопротивление раздиру, условная прочность, не снижается эластичность, а другие показатели сохраняются на прежнем уровне. Стендовые испытания показали, что промышленные детали: втулки, сальники, манжеты – выдерживают в 1,3–2,0 раза больше нормативного ресурса, шины – в 1,3 раза больше нормативного пробега.

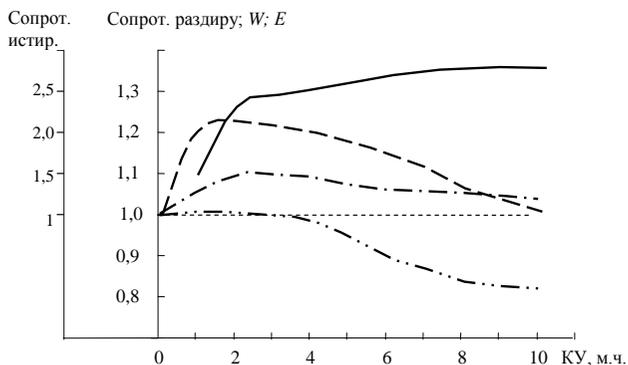


Рисунок 3.25 – Зависимость изменения показателей резины от содержания КУ: сопротивление истиранию (—), раздиру (— · —); условная прочность при разрыве  $W$  (— · · —); относительное удлинение при разрыве  $E$  (— · · —)

### 3.10 ВВ для упрочнения, резки и сварки металлов взрывом

Среди проблем, выдвинутых развитием техники за последние годы, одной из наиболее важных является проблема повышения надежности и долговечности оборудования и машин. Низкая надежность вызывает дополнительные затраты на ремонт оборудования, затрудняет развитие механизации и автоматизации. Например, в горной промышленности ежегодно затраты на капитальные ремонты основного горношахтного оборудования составляют около 50 % первоначальной стоимости этого оборудования. За период эксплуатации большинства забойных машин на их ремонт затрачивается сумма, в несколько раз превышающая ее первоначальную стоимость. Для увеличения износостойкости металлов было выдвинуто большое количество различных методов их упрочнения: наклеп, химико-термическое насыщение, поверхностная закалка, гальванические покрытия, различные способы наплавки, напыления, поверхностное легирование, эмалевые покрытия и др.

В ряде отраслей бывшего Советского Союза и зарубежных стран начал получать все большее распространение метод упрочнения поверхностей деталей взрывом.

Исследованиями, проведенными в США, Чехословакии, Англии и в ряде институтов Советского Союза (Гидродинамики СО АН, Ленинградском кораблестроительном, ИГД им. Скочинского, механики МГУ, Волгоградском политехническом) установлено, что упрочнение взрывом позволяет:

- повышать твердость металлов в 1,7–2,0 раза и увеличивать срок службы в 1,5–1,7 раза;
- производить упрочнение на глубину, не достижимую другими методами поверхностного наклепа;
- упрочнять поверхности сложной конфигурации, а также отдельные участки поверхностей, в том числе и в труднодоступных местах;
- совмещать упрочнение с контролем качества металла, разрушая изделия с раковинами, газовыми пузырями и другими дефектами;
- осуществлять упрочнение изделия без применения специального оборудования.

К ВВ для упрочнения металлов взрывом предъявляются следующие требования:

- скорость детонации не более 7000 м/с;
- критическая толщина детонации полотна не менее 4 мм;
- плотность ВВ не более 1,4 г/см<sup>3</sup>;
- должно легко от усилия рук формироваться в листовое полотно нужных габаритных размеров (когда ВВ тестообразное и заряды готовятся на листе применения);
- должно легко накладываться на упрочняемую поверхность;
- обладать низкой чувствительностью к удару и трению;
- иметь, по возможности, низкую стоимость.

По настоящее время для упрочнения взрывом известен ряд ВВ как в нашей стране, так и за рубежом (Англия, США, Япония, Чехия и др.). Это ВВ на основе гексогена, ТЭНа, октогена, жидких нитроэфиров и пластичных связующих (каучуки, желатины на основе коллоидного хлопка и жидких нитроэфиров и на основе Na КМЦ с водой и др.).

АНИИХТом разработаны и внедрены для упрочнения взрывом пластик Г-75 (поставляется в мешках в виде пластичной массы) и листовое ВВ гексопласт-87К (поставляется в виде листов 55×90×300÷900 мм), свойства которых приведены в таблице 3.15. Данные ВВ нашли широкое применение для упрочнения сердечников железнодорожных крестовин, зубьев ковшей экскаваторов, брони щечковых и конусных дробилок. Эти ВВ обладают достаточно высокой

пластичностью, легко накладываются на упрочняемую поверхность, позволяют повышать прочность изделий в 1,7–2,0 раза и увеличивать износостойкость в 1,5–1,7 раза.

Таблица 3.15 – Свойства пластика Г-75 и гексопласта-87К

Показатели	Пластик Г-75 (ТУ 84-1069-85)	Гексопласт-87К (ТУ 84-1070-85)
<i>Состав, % :</i>		
Гексоген	75	82,5
Водная желатина:		
Ca (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 44		
H <sub>2</sub> O – 56	25	–
Na КМЦ – 4		2,6
Бутилкаучук	–	10,4
Петролатум	–	3,0
Фторопласт-4	–	1,5
Лецитин, св. 100 %	–	0,1
<i>Характеристики:</i>		
Внешний вид	Пластичная масса от белого до светло-желтого цвета	Лист от белого до светло-желтого цвета
		1,4
Плотность, г/см <sup>3</sup> , не менее	1,5	
Критическая толщина детонации, мм, не более	4	4
Скорость детонации, м/с, не менее	7000	7000
Нижний предел чувствительности:		3200
– к трению, кгс/см <sup>2</sup>	3200	45,0
– к удару, мм	500	

Из рассмотренных ВВ наиболее дешевым, простым в изготовлении и более доступным для потребителя является пластик Г-75. В производственных условиях он готовится путем смешения в 500 литровом лопастном смесителе СНД-500 гексогена с желатиной следующего состава: Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (56 %), вода (44 %), NaКМЦ (4 % сверх 100 %).

В смеситель загружается желатина (25 %), а затем по частям гексоген (75 %). Готовый состав, представляющий собой однородную пластичную массу, из смесителя выгружают, с помощью установленного в донной части смесителя шнека, в противень, а затем совком (из цветного металла) затаривают в полиэтиленовые мешки, вставленные в джутовые или многослойные бумажные мешки. Желатина готовится заранее в том же смесителе. Сначала загружаются навески воды и селитры. Na КМЦ загружается после растворения селитры в воде. Смешение – до получения однородной массы. Выгружают во флаги.

## 4 ПОРОХА И ТОПЛИВА. РЕЦЕПТУРА. ТЕХНОЛОГИЯ. СВОЙСТВА. ПРИМЕНЕНИЕ

### Лекция 4

#### 4.1 Пороха. Классификация

Порохами называют группу взрывчатых веществ, применяющихся в артиллерийской технике, главным образом в качестве источника энергии движения снарядов, пуль, мин, реактивных снарядов.

Существуют пороха – механические смеси и пороха коллоидного типа (рисунок 4.1).



Рисунок 4.1 – Классификация порохов

Механические смеси различаются по типу окислителя. В порохах коллоидного типа основа – нитраты целлюлозы. Основанием для условного разделения порохов являются свойства (летучесть) растворителя, применяемого для перевода нитратов целлюлозы в пластифицированное, желатиноподобное состояние:

- пироксилиновые – летучий растворитель (спиртоэфирная смесь);
- баллиститные – растворитель нитроглицерин, а основой являются низкоазотные нитраты целлюлозы (коллоксилин);
- кордиты – основа пироксилин, который плохо пластифицируется НГ, поэтому дополнительно вводят ацетон, спиртоэфирную смесь и др.

Состав: содержание основного компонента нитроцеллюлозы в порохах достигает 60–90 %, вводятся стабилизаторы, флегматизаторы и технологические добавки в количестве 1–3 % каждый.

Состав дымных порохов:  $\text{KNO}_3$  – 75 %; уголь – 15 %; сера – 10 % (цементатор).

Нитроцеллюлоза по химическому составу относится к классу углеводов общей формулой  $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_y$ , а элементный состав  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  – это высокомолекулярное вещество (до 5000000 мол. вес).

Нитраты целлюлозы являются бризантными ВВ. Температура вспышки – 180 °С, разложения – 120–160 °С. Скорость детонации – 6500 м/с. Чувствительность к механическим воздействиям понижается с увеличением влажности, при менее 10 % они не детонируют от капселя.

Стабилизаторы химически связывают выделяющиеся из пороха при его хранении окислы азота или кислоты, и тем самым замедляют процесс разложения, т. е. увеличивают химическую стойкость (это централиты, дифениламин и т. п.).

Флегматизаторы – вещества, которые уменьшают скорость горения (камфора, ДНТ, централит, некоторые смолы).

Пламегасящие вещества – чтобы получить беспламенный выстрел (канифоль,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , ДБФ).

Технологические добавки – добавки, облегчающие процесс формирования (вазелиновое масло, графит).

Технологическая схема производства коллоидных порохов:

- нитраты целлюлозы обрабатываются растворителем, после желатинизации, когда масса становится пластичной, ее уплотняют на вальцах и прессах и придают ей определенную форму и размеры;
- если используемый растворитель неактивный, его отгоняют при помощи провяливания, вымачивания и сушки; если активный, то его не отгоняют.

Плотность порохов коллоидного типа 1,56–1,64 г/см<sup>3</sup>.

Теплота взрыва – 700–900 ккал/кг.

## **4.2 Смесевые твердые топлива. Механизм горения и факторы, влияющие на скорость горения**

Процесс сгорания можно разделить на три основные части:

- зажигание – осуществляется при помощи теплового импульса, который передается только ограниченному участку поверхности;
- воспламенение – распространение горения по всей поверхности;
- горение – распространение горения в глубину.

Процесс горения представляет совокупность многих экзо- и эндотермических реакций и физического процесса теплопередачи. Грубо, процесс горения начинается в конденсированной фазе и заканчивается в газовой (пламени). В основном в конденсированной фазе протекают эндопроцессы, в пламени – экзопроцессы.

Составы, как правило, – гетерогенные системы в отличие от ВВ. Быстрое взаимодействие будет тогда, когда один из компонентов будет находиться в жидком состоянии. Поэтому компоненты стараются подобрать с разной температурой плавления или кипения (рисунок 4.2). Чем ниже эти температуры, тем легче состав загорается.

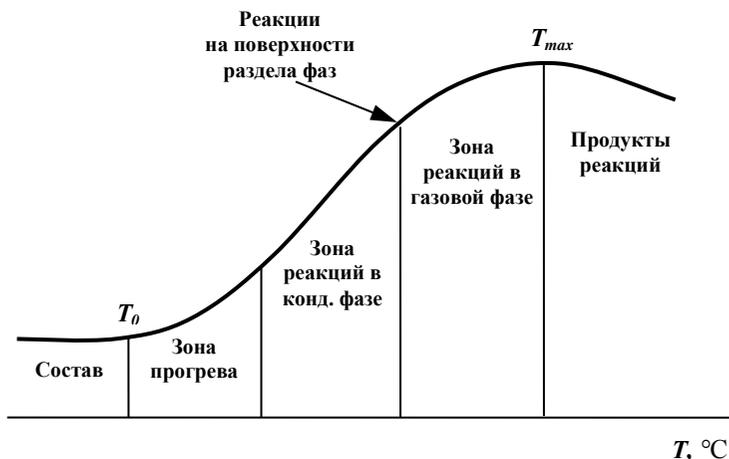
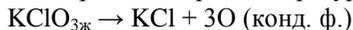


Рисунок 4.2 – Схема зон горения

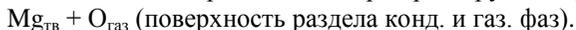
В качестве примера: горение  $\text{KClO}_3 + \text{Mg}$ .  
 $\text{KClO}_3$  плавится при температуре  $370^\circ\text{C}$ ,  $\text{Mg}$  – при  $650^\circ\text{C}$ , а кипит при  $1100^\circ\text{C}$ .

$\text{KClO}_{3\text{ж}} + \text{Mg}_{\text{тв}}$  (конд. ф.) – начинается реакция.

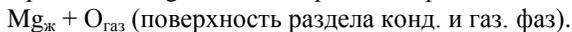
Одновременно при температуре  $400\text{--}600^\circ\text{C}$  протекает реакция:



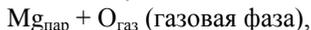
Выделяющийся при этом кислород реагирует с  $\text{Mg}$ :



При  $650^\circ\text{C}$   $\text{Mg}$  плавится и реакция протекает в системе



И наконец, в зоне высокой температуры протекает реакция



в которой известное участие принимает и кислород воздуха.

Какой процесс доминирует, можно узнать по реакции при давлении. Чем выше скорость с ростом давления, тем больше влияние газовой фазы.

$$U = A \cdot p^v \text{ – основной закон горения.}$$

Чем выше температура в пламени, тем больше скорость горения. Плотность прессования (плотность) как правило понижает скорость, размер частиц – повышает. В основном лимитирующей стадией является разложение окислителя. Металл повышает скорость горения за счет увеличения теплопроводности. Наличие низкоплавких инертных веществ (парафин, смолы) понижает, так как они забирают тепло на свое плавление и испарение.

### 4.3 Пиротехнические составы

Вещества и смеси, дающие при горении световые, тепловые, дымовые, звуковые и реактивные эффекты, называются пиротехническими.

Это механические смеси из окислителя и горючего и специальных добавок (специальный эффект или технологические).

Технология изготовления – шнекование, прессование.

*Окислители* – нитраты, хлораты, перхлораты, а также окислы металлов, способных легко отдавать кислород:  $\text{BaO}_2$  (перекись),  $\text{MnO}_2$  (двуокись),  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

*Горючее* – Al, Mg, сплав, а также органика (бензин, скипидар, нефтепродукты), которые одновременно выполняют роль связующих и цементаторов (олифа, декстрин, идиол, ПВХ, канифоль).

Вещества, окрашивающие пламя: Na – желтый, Sr – красный, Ba – зеленый, Cu – синий.

*Осветительные.* Характеризуются силой света (кандела, свеча) и светосилой.

Пример осветительного состава:

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (68 %), Al (28 %), идиол (4 %).

Гаубичный 122-миллиметровый снаряд (парашютный) обеспечивает освещение площади диаметром 1000 м в течение 55 с, при высоте разрыва снаряда – 500 м. Сила света до 500 000 кд. Для получения при горении осветительных составов наибольшей интенсивности излучения:

а) они должны в продуктах сгорания иметь твердые или жидкие продукты;

б) обеспечивать высокую температуру горения состава.

Поэтому в осветительных составах много Al, Mg.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  легко разлагается и дает желтый, зеленый свет, который наиболее чувствителен для человеческого глаза. Скорость горения 2,0–10 мм/с.

*Фотосмеси.* Принцип компоновки состава тот же, компоненты Mg,  $\text{KMnO}_4$ , но сгорают они за десятки долей секунды, а сила света уже миллионы или миллиарды свечей. Достигается это помолотом и порошкообразным состоянием. Скорость 100–1000 м/с, но если запрессовать, то они сгорят так же, как осветительные составы.

Трассирующие снаряды – то же самое, что и осветительные по составу.

Сигнальные составы входят соединения, дающие окраску.

*Сигнальные дымы* (днем). Дым – это коллоидная система, состоящая из взвешенных в воздухе (дисперсионная среда), тонко раздробленных твердых частиц. Если дисперсная фаза жидкая, то систему называют туманом.

Для получения цветных дымов применяются цветные полупродукты или красители.

Пример:  $\text{KClO}_3$  – 35 %, молочный сахар – 25 %, индиго (синий) – 40 %. Здесь не применяется металл, так как высокая температура не нужна (разложит краситель).

Маскирующий дым содержит  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 50 %, нафталин – 20 %, уголь – 10 %,  $\text{KClO}_3$  – 20 %. При горении происходит возгонка хлорида аммония и нафталина, которые образуют дым. Здесь мало окислителя, так как скорость горения нужна не высокая, реакции не должны протекать полностью.

Зажигательные составы: термиты, напалм.

Состав термита:  $\text{Al}$  (25 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (75 %).

Реакция протекает по следующему уравнению с выделением тепла:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe} + 205 \text{ ккал}$

Образующиеся жидкие шлаки с температурой 2500 °С, растекаясь поджигают и прожигают все с чем соприкасаются вокруг себя.

Напалм – загущенное горючее (нефть, керосин). Обладают высокой теплотворной способностью, например, при сгорании на воздухе 1 кг керосина выделяется 10 000 ккал, а термиты дают 800 ккал, но скорость горения нефтепродуктов низкая – 700–900 °С, и чистые нефтепродукты быстро испаряются.

Отвержденные в комбинации с термитом обладают летучестью и хорошей растекаемостью.

Самовоспламеняющиеся – белый фосфор – легко воспламеняется на воздухе,  $T_{\text{гор}} \sim 1000$  °С.

*Учебное издание*

**Петров** Евгений Анатольевич

**ТЕХНОЛОГИЯ СМЕСЕВЫХ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

Конспект лекций для студентов специальностей  
240301.65 «Химическая технология органических соединений азота»  
и 240302.65 «Химическая технология полимерных композиций,  
порохов и твёрдых ракетных топлив»

Редактор Малыгина И.В.  
Технический редактор Богомолова О.А.

Подписано в печать 31.12.14. Формат 60×84 1/16.  
Усл. п. л. 4,13. Тираж 30 экз. Заказ 2014-99.  
Печать – ризография, множительно-копировальный аппарат  
«RISO EZ300».

Издательство Алтайского государственного  
технического университета им. И.И. Ползунова.  
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46.

Оригинал-макет подготовлен ИИО БТИ АлтГТУ.  
Отпечатано в ИИО БТИ АлтГТУ.  
659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27.