

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СРЕДСТВА ИНИЦИИРОВАНИЯ

Синтез. Свойства.

Конструкция. Технология



М. А. Илюшин
А. С. Мазур
В. К. Попов
Г. Г. Савенков



E.LANBOOK.COM

М. А. ИЛЮШИН,
А. С. МАЗУР,
В. К. ПОПОВ,
Г. Г. САВЕНКОВ

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СРЕДСТВА ИНИЦИИРОВАНИЯ СИНТЕЗ СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Под редакцией Г. Г. Савенкова

ДОПУЩЕНО

*ФУМО в сфере высшего образования
по укрупненной группе специальностей
и направлений подготовки «Химические технологии»
в качестве учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по специальности
«Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий»*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2021

УДК 662.4

ББК 35я73

В 93 **Высококочувствительные энергонасыщен-ные материалы и средства инициирования. Синтез. Свойства. Конструкция. Технология :** учебное пособие для вузов / М. А. Илюшин, А. С. Мазур, В. К. Попов, Г. Г. Савенков ; под редакцией Г. Г. Савенкова. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 412 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-8536-9

Приведены сведения по химии, технологии производства инициирующих взрывчатых веществ как традиционных, так и перспективных и составам для средств инициирования. Изложены основные понятия и принципы применения. Подробно описаны конструктивные схемы современных средств инициирования. Рассмотрены вопросы физики горения и взрыва.

Содержание учебного пособия соответствует курсу лекций, читаемых авторами студентам 4 и 5 курсов, обучающихся по УГНС «Химическая технология» по направлению подготовки «Химия и технология энергонасыщенных материалов и изделий», а также многочисленным публикациям, посвященным исследованиям и разработкам инициирующих ВВ и средств инициирования.

УДК 662.4

ББК 35я73

Рецензенты:

В. А. МОРОЗОВ — доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой физической механики Санкт-Петербургского государственного университета, член Совета по горению и взрыву Северо-Западного отделения РАН;

В. В. СЕЛИВАНОВ — доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой высокоточных летательных аппаратов Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана, заслуженный деятель науки РФ, академик РАН и РАЕН, лауреат премии Правительства РФ.

Обложка

П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2021

© Коллектив авторов, 2021

© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2021

ПРЕДИСЛОВИЕ

Высокочувствительные энергонасыщенные материалы (ВЭНМ), появившиеся более двухсот лет назад и в той или иной степени связанные с инициирующими взрывчатыми веществами (ИВВ), до сих пор являются одними из наиболее востребованных концентрированных источников энергии, применяющихся в военном деле и во взрывных устройствах гражданского назначения. Сказанное целиком относится и к средствам инициирования (СИ), в подавляющем большинстве которых применяются ВЭНМ.

Колоссальный прогресс, который произошел в области синтеза и применения новых ВЭНМ, а также в разработке и эксплуатации новых СИ, номенклатура которых расширилась до нескольких тысяч и более, не нашел соответствующего отражения в учебной литературе после выхода в свет классического учебника Павла Федоровича Бубнова «Иницирующие взрывчатые вещества и средства инициирования. Часть 1» (М. : Оборонгиз, 1940. — 324 с.) и капитальной монографии Льва Ильича Багала «Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ» (М. : Машиностроение, 1975. — 456 с.).

В различных современных, хотя и не многочисленных учебных изданиях рассматриваются либо достаточно коротко оба направления ВЭНМ (в основном классические ИВВ) и СИ (в основном капсули-детонаторы и капсули-воспламенители, а также средства передачи инициирующих импульсов — огнепроводный шнур и детонирующий шнур), либо одно из этих направлений.

Настоящее учебное пособие является первым изданием, в котором делается попытка систематизации и обобщения классических и новейших сведений в области разработки, технологии и применения ВЭНМ и СИ.

Настоящее издание предназначено в первую очередь для студентов химико-технологических университетов, обучающихся по специальности «Химия и технология энергонасыщенных материалов и изделий», но может быть полезно для аспирантов, научных сотрудников и инженеров в области создания и применения средств инициирования.

Основная цель учебного пособия — дать общее представление (а иногда и очень подробное) о высокочувствительных энергонасыщенных материалах и средствах инициирования, их основных свойствах, технологии синтеза, изготовления и применения, испытаниях и безопасности обращения, а также направлениях перспективных исследований и разработок.

Учебное пособие состоит из 8 глав, содержание которых в совокупности отвечает поставленной цели. Для закрепления материала в конце каждой главы имеется перечень контрольных вопросов. Для каждой главы приведен список использованной литературы.

При составлении учебного пособия авторы использовали (кроме вышеупомянутых) монографии, учебники и другие издания широко известных ученых (К. К. Андреева, А. Ф. Беляева, А. Г. Горста, Л. П. Орленко, В. П. Синдицкого, К. П. Станюковича, В. П. Челышева и др.) и обширный собственный научно-технический опыт, накопленный в процессе работы с ВЭНМ и СИ на предприятиях Минпромторга РФ и смежных организаций. Особо хотелось бы

отметить использование в настоящем издании двух современных монографий: начальника лаборатории АО «НПП "Краснознаменец"» Марка Евменьевича Власенко «Средства воспламенения боеприпасной техники» (СПб.: Компьютербург, 2016. — 128 с.) и коллектива авторов АО «Муромский приборостроительный завод» под ред. профессора В. Г. Джангирияна «Производство капсюлей-воспламенителей» (Сергиев Посад: Весь Сергиев Посад, 2015. — 314 с.). Авторы указанных монографий (со стороны авторского коллектива В. Д. Фадеев) любезно предоставили иллюстративный материал для настоящего учебного пособия. Авторы выражают им свою искреннюю благодарность.

В учебное пособие вошли материалы лекций, прочитанных авторами за последние несколько лет студентам четвертого и пятого курсов кафедр химической энергетики (ХЭ) и химии и технологии органических соединений азота Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Помимо авторов в подготовке издания активное участие принимал доцент кафедры химической энергетики В. Д. Рудой (авторы пользовались его конспектом лекций по технологии средств инициирования), ассистент кафедры ХЭ А. М. Смирнова и аспирант этой же кафедры У. М. Побережная (оформление графического материала).

Авторский коллектив выражает огромную благодарность за большую помощь при создании учебного пособия главному конструктору АО «НПП "Краснознаменец"» Виктору Лаврентьевичу Копнову и директору по науке того же предприятия Михаилу Васильевичу Агееву.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О ВЗРЫВЧАТЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ, ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ И СРЕДСТВАХ ИНИЦИИРОВАНИЯ

1.1. Исторические сведения о возникновении и развитии производства средств инициирования

Появление инициирующих взрывчатых веществ (ИВВ) и средств инициирования (СИ) связано с изобретением пиробаллистического оружия — вначале артиллерийского, затем ручного. До начала Второй мировой войны историю развития средств инициирования и инициирующих ВВ согласно [1] можно разделить на четыре периода.

Первый период — с момента начала применения черного дымного пороха в качестве метательного взрывчатого вещества и до появления солей хлорноватистой и хлорноватой кислот (хлоратных гремучих составов), взрывчатые свойства которых были открыты французским химиком Клодом Луи Бертолле в 1786 г.

Второй период — со времени применения в средствах инициирования хлоратных составов с гремучей ртутью и без нее до 1865 г. (по другим данным, до 1867 г.), когда шведским инженером Альфредом Нобелем, долгое время жившим в России, был изобретен гремучертутный капсюль-детонатор.

Третий период — с 1865 (1867) г. до конца Первой мировой войны, когда в средствах инициирования начали широко применяться азид свинца и другие новые на тот период ИВВ.

Четвертый период — с конца Первой мировой войны и до начала применения атомного оружия (1945 г.).

После появления ядерного и термоядерного оружия, развития ракетно-космической техники и до конца XX в. проходил пятый период развития СИ и ИВВ.

Можно полагать, что с конца XX в., когда в ряде зарубежных стран были приняты государственные программы по ограничению применения и (или) полному исключению солей свинца и ртути из средств инициирования [2], и по настоящее время проходит шестой период развития СИ и ИВВ.

Для первого периода развития ИВВ и СИ характерно применение в качестве инициирующего взрывчатого вещества все того же черного дымного пороха. Поскольку первые артиллерийские орудия заряжались с дула, то первым в канал орудийного ствола помещали заряд из пороховой мякоти. При размещении такого заряда происходило опудривание ствола, пудра, воспламеняясь от предварительно накалившихся на жаровне каменных или чугунных ядер, воспламеняла основной заряд, горение которого приводило к образованию пороховых газов, и под действием их давления происходило метание ядра из канала ствола орудия.

Последующие образцы артиллерийских орудий и ручного огнестрельного оружия имели запальные конусообразные (диаметр внутреннего основания ко-

нуса был меньше диаметра наружного основания) отверстия. Отверстия заканчивались полкой для затравочного пороха. Для воспламенения последнего применялись раскаленные на жаровнях железные прутья или лучинки, предварительно вываренные в селитре.

В конце XIV в. для воспламенения порохового заряда стали применять фитили. Для ручного оружия (аркебуз и мушкетов) фитиль представлял собой пропитанную свинцовым сахаром свитую пеньковую веревку, а для артиллерийских орудий — лучину из орехового дерева, вываренную в селитренном растворе, или затравку, которую дистанционно зажигали с помощью дорожки пороха. К концу XV в. фитильные замки ручного оружия были заменены искровыми замками, сначала колесцовыми, а затем кремневыми.

До первой половины XIX в. разрывные заряды ядер (все из того же черного дымного пороха) воспламеняли при помощи деревянных трубок с каналом, в который набивали пороховую мякоть и пропускали стопин (огнепроводный шнур). Трубку перед стрельбой прирезывали соответственно дистанции стрельбы и вставляли в очко ядра. При движении ядра по каналу ствола орудия стопин воспламенялся от метательного порохового заряда. На определенной дистанции пороховой состав трубки воспламенял разрывной заряд ядра [3], что в итоге приводило к его разрушению на отдельные фрагменты. Воспламеняемая трубка подобной конструкции, по сути, являлась прообразом дистанционного взрывателя (отсюда же устаревшее название взрывателя — «трубка», которое сохранилось за взрывателями, не имеющими ни капсюля-детонатора, ни детонатора) для некоторых видов боеприпасов, например в осветительных, зажигательных и агитационных снарядах и минах [4].

После того как британский химик Эдвард Говард в 1799 г. открыл гремучую ртуть — ртутную соль гремучей (фульминовой) кислоты — и разработал технологию ее получения, начался второй период развития СИ и ИВВ. С открытием гремучей ртути, наравне с открытием взрывчатых свойств смесей хлоратов с горючими веществами, начались попытки применения чувствительных к удару взрывчатых смесей и чувствительных к воспламенению пороха веществ в огнестрельном оружии. Так, в 1807 г. Александер Джон Форсайт, шотландский священник, помимо прочего увлекавшийся химией, получил патент на использование гремучей ртути в качестве заряда, инициирующего поджигание пороха. Для реализации этого патента был предложен ружейный замок принципиально новой конструкции, получивший название «флаконный» (рис. 1.1). Чтобы произвести выстрел с помощью нового замка, нужно, чтобы на его полку высыпалась гремучая ртуть, которая воспламенялась при ударе бойка по специальному молоточку и поджигала порох.

Неудобства, связанные с применением инициирующего состава в открытом состоянии, заставили специалистов-оружейников задуматься о размещении состава в металлической оболочке. Таким образом появилось то, что сейчас называется капсюлем-воспламенителем (КВ). Впервые капсюли были изготовлены в 1815 г. английским оружейником И. Эггом, который ввел в употребление колпачки из меди с впрессованным в них ударным составом (взрывчатой смесью). То есть именно с 1815 г. начинается история развития капсюлей.



Рис. 1.1

Пистолет фирмы «Forsyth & Co» с двумя флаконными замками, 49-й калибр, 1807–1810 гг., Лондон (фото с сайта HistoryPistols.ru)

В начальный период применения капсюлей (за счет применения которых удалось снизить осечки ружей до 1%) капсюльные ударные составы не содержали гремучую ртуть и состояли из бертолетовой соли (~ 70,5%), серы (~ 17,5%) и угля (~ 12%). Гремучую ртуть стали применять в капсюльных составах только с 1831 г. [1].

Примерно в это же время в ряде стран (вначале в Бельгии, а затем в Голландии и Испании) были созданы специальные «капсюльные заведения». В России в составе Охтинского порохового завода в 1843 г. было создано Охтинское капсюльное заведение, которое существует до настоящего времени, называясь АО «Научно-производственное предприятие “Краснознаменец”».

Капсюльными заведениями был разработан целый ряд рецептов ударных составов, некоторые из этих составов применяются до настоящего времени в капсюлях-воспламенителях для специальных патронов. Составы содержали, как правило, гремучую ртуть, бертолетову соль, антимоний или серу и уголь, стекло и склеивающие вещества (шеллак, гуммиарабик и другие).

Если в 1815 г. порох, пуля и капсюль заряжались отдельно друг от друга, то уже в 1866 г. имелись конструкции унитарных патронов (конструкции Луи Флобера, отца и сына Казимира и Евгения Лефорше, а затем Хирама Бердана) (рис. 1.2, 1.3). Во второй половине XIX в. во всех странах были приняты металлические патроны с центральным воспламенением.

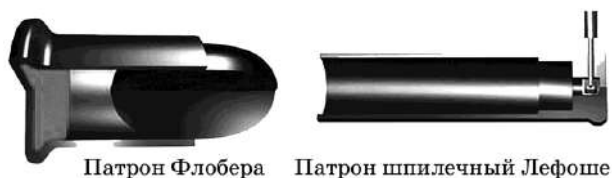


Рис. 1.2

Патроны конструкции Флобера и Лефорше (фото с сайта liveinternet.ru)

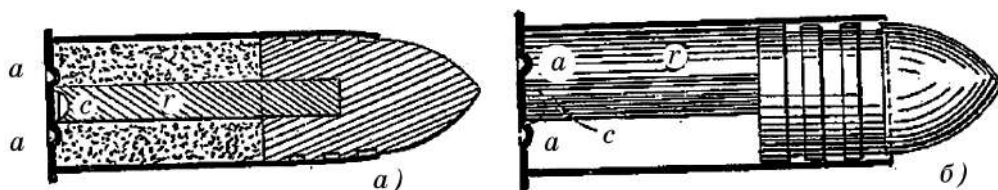


Рис. 1.3

Патрон конструкции Бердана

Первые попытки воспламенения пороховых зарядов артиллерийских орудий ударными составами были сделаны в 1809 г. С учетом того, что капсюли невозможно было ставить за зарядом в канале орудия, пришлось вместо запального отверстия для стопина или палительной свечи вставлять запальный стержень с отверстием. Однако такой способ воспламенения орудийных зарядов не обеспечивал безотказность действия. Для устранения данного недостатка и с целью увеличения скорострельности стали применять так называемые «скорострельные трубки», в которые помещали поверх пороховой забивки ударный состав, состоящий из бертолетовой соли (20 частей), антимония (18 частей) и толченого стекла (3 части). Такой состав воспламеняли ударом молотка, закрепленного на шарнире.

Следующее усовершенствование было связано с применением фрикционного воспламенителя (трубки), состоящего из трубки и фрикционного состава. Фрикционный состав состоял из бертолетовой соли, антимония (сульфида сурьмы) и серы или из бертолетовой соли, гремучей ртути и антимония. Трубка представляла собой цельнотянутую гильзу из латуни (Россия) или меди (Англия) с центральным отверстием, заполненную молотым порохом. В центральное отверстие вставляли фрикционный стержень (терку), выступающая часть которого имела кольцо, в которое вставлялся крючок вытяжного шнура.

Россия была одной из первых стран, в которой начали применяться фрикционные трубки. В России для полевой артиллерии они были введены «кабинетным орденом» от 9 августа 1851 г. (в то время как в Англии фрикционные трубки были одобрены для всех видов наземной артиллерии 24 июня 1853 г. [5]).

Принятием на вооружение ударных и фрикционных составов, основой которых являлась гремучая ртуть, заканчивается второй период развития средств иницирования.

В XIX в. внимание исследователей было приковано к азидам, что было обусловлено необходимостью поиска нового ИВВ для замены гремучей ртути, что было очевидно уже в первый период ее использования.

- Во-первых, относительно невысокая температура вспышки гремучей ртути (около 190°C) ограничивает область ее применения.
- Во-вторых, гремучая ртуть флегматизируется водой, что ведет к отказам в работе средств иницирования.

- В-третьих, гремучая ртуть обладает относительно небольшой инициирующей способностью, что не позволяет снижать габариты капсюлей-детонаторов.

- В-четвертых, недостатками гремучей ртути являются токсичность и высокая реакционная способность по отношению к металлам, что ограничивает выбор материалов оболочек средств инициирования.

Началом третьего периода послужило изобретение в 1867 г. А. Нобелем капсюля-детонатора (КД). Изобретение КД позволило применить в артиллерии для изготовления разрывных зарядов как бризантные ВВ, так и суррогатные (аммонийно-селитренные, оксилитные — горючие вещества, заполненные жидким кислородом, и другие) взрывчатые составы.

С 1870 г. для артиллерийских систем стали вводить малодымный порох, что потребовало изменения конструкции запальных трубок. Такие трубки основывались на фрикционном способе воспламенения, но были более надежны и позволяли повысить скорострельность орудий. Появились вытяжные трубки.

В 1890 г. известный немецкий химик Курциус впервые получил азотистоводородную кислоту (азоимид, азидную кислоту, HN_3) и синтезировал некоторые ее соли. Как оказалось, ряд солей азотистоводородной кислоты с тяжелыми металлами обладает свойствами ИВВ. Из них наибольшее распространение в XX в. получил азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, который и поныне является штатным и наиболее распространенным ИВВ.

Внедрение азидов в практику происходило достаточно драматично. В 1893 г. в Германии были испытаны капсюли-детонаторы, снаряженные солью азотистоводородной кислоты. Однако здесь свою роль сыграла инерционность мышления, в результате чего была предпринята неудачная попытка использовать в качестве ИВВ по аналогии с гремучей ртутью азид ртути ($\text{Hg}(\text{N}_3)_2$). Во время испытаний произошел несанкционированный взрыв и погибли люди. Причиной взрыва, как оказалось, была примесь азида закисной ртути ($\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$) — вещества, чрезвычайно чувствительного к механическим воздействиям. В 1897 г. немецкий исследователь Веллер взял патент на применение азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ в качестве ИВВ, но только через 15 лет, в 1912 г., было освоено промышленное изготовление капсюлей-детонаторов, снаряженных азидом свинца в медные оболочки, что также явилось результатом традиционности мышления и незнанием химии солей азотистоводородной кислоты. В настоящее время азидом свинца снаряжать медные гильзы категорически запрещается, так как образующийся со временем азид меди существенно более чувствителен к механическим воздействиям, чем азид свинца.

Во время Первой мировой войны западные воюющие страны применяли капсюли-детонаторы, снаряженные $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$. В России же азид свинца в качестве ИВВ до революции применяла только морская артиллерия благодаря усилиям профессора С. П. Вуколова, который, работая в Морской научно-технической лаборатории, разработал отечественный метод получения азид свинца.

После Первой мировой войны в России в годы разрухи азид свинца не производили до 1929 г., когда на основе постановления Правительства в Ленинграде на Охтинском химическом комбинате началось производство $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$.

К началу Великой Отечественной войны в СССР азид свинца занял лидирующее положение при снаряжении капсюлей-детонаторов, на его основе были разработаны и внедрены в производство неоржавляющие воспламенительные составы для артиллерийских систем и стрелкового оружия.

В начале XX в. появились новые системы артиллерийских орудий, были введены гильзы, усовершенствованы по типу ручного оружия стреляющие приспособления и в качестве воспламенителя стали применять капсюль, который в орудиях малого калибра вставляли в специальное гнездо в гильзе. В орудиях среднего и крупного калибра капсюль вставлялся в капсюльные втулки, которые ввертывали в дно гильзы.

Патронный капсюль также претерпел ряд изменений. Так, в 1867 г. в России была принята на вооружение винтовка конструкции американца Х. Бердана (в отличие от оригинальной конструкции Бердана с калибром 11,43 мм российская винтовка имела калибр 10,67 мм), что сразу же потребовало изменения снаряжения капсюлей-воспламенителей. В 1894 г. на вооружение российской армии была принята винтовка калибром 7,62 мм системы Сергея Ивановича Мосина (знаменитая трехлинейка) (рис. 1.4), которая в нескольких модификациях производилась в России и СССР до 1947 г. и находилась на вооружении до середины 1970-х гг.

После Второй мировой войны винтовки и карабины Мосина производились по лицензии в ряде стран социалистического лагеря (в Польше, Венгрии и Румынии). В связи с последовавшим затем принятием в качестве взрывчатого метательного вещества бездымного пороха опять пришлось менять конструкцию и снаряжение патронного капсюля.



Рис. 1.4

Магазинная винтовка Мосина (фото с сайта Gunsfriend.ru)

На протяжении всего третьего периода (до конца Первой мировой войны) производились исследования по разработке более рационального ударного состава. Был сделан ряд попыток заменить дорогую и, кроме того, оржавляющую канал ствола оружия гремучую ртуть. В этот период, кроме усовершенствования средств воспламенения, было сделано открытие явления детонации, изобретен капсюль-детонатор и появился азид свинца — более мощное инициирующее взрывчатое вещество.

Четвертый период развития СИ и ИВВ характеризовался вытеснением из артиллерийских капсюлей-детонаторов гремучей ртути и ее заменой азидом свинца. В результате такой замены удалось создать КД малого размера,

повысив тем самым безопасность в обращении и при стрельбе снарядами с большими начальными скоростями, что способствовало, кроме всего прочего, расширению круга применяемых более дешевых суррогатных ВВ.

В этот период были созданы ударные составы, не оржавляющие канал ствола. Такие составы содержали тетразен и стифнат свинца, в качестве горючих использовались антимоний или порошки металлов, а в качестве окислителя — бариевая селитра.

Пятый период развития средств инициирования и иницирующих взрывчатых веществ в первую очередь напрямую связан с развитием ракетно-космической техники и атомного оружия. В этот период появился большой класс вспомогательных управляемых энергоустройств ракетно-космической техники, большая часть которых может быть классифицирована как пироэнергодатчики, основу которых составляют средства инициирования [6].

Для ядерных же боеприпасов понадобились новые взрывчатые вещества, которые должны были обладать достаточной мощностью, стабильностью, причем в разных климатических условиях, должны были быть безопасными весь период эксплуатации, а также при различных аварийных ситуациях. В связи с увеличением механических и тепловых нагрузок, траекторных перегрузок, появлением противоракетной обороны большое значение приобрела механическая прочность взрывчатых веществ. То есть в целом потребовались прочные термостойкие ВВ с пониженной чувствительностью к внешним воздействиям [7].

Поэтому развитие СИ в этот период шло по пути увеличения надежности, обеспечения компактности, снижения массогабаритных размеров при одновременном обеспечении прочности. В эти же годы проводились изыскания по новым способам инициирования: с помощью электрического взрыва проводника, высоковольтным разрядом, лазерному инициированию, многоточечному инициированию и другим [8].

При ведении взрывных работ в горнорудной промышленности появилась система неэлектрического инициирования (СИНВ), состоящая из ударно-волновой трубки (УВТ) и капсуля-детонатора (мгновенного или с замедлением). При этом для повышения точности применяется электронное замедление, т. е. в детонатор встроен сверхминиатюрный интеллектуальный микроконтроллер [9]. В конце пятого периода практически вышла из применения и производства гремучая ртуть. В этот же период начались активные попытки замены ИВВ в средствах инициирования на бризантные ВВ, например ТЭН.

Начало шестому периоду было положено в 1993 г., когда в США были приняты законы, снижающие или исключаящие закупки опасных веществ для нужд федерального правительства. Примерно в это же время за рубежом и в России начались работы по созданию малоуязвимых боеприпасов, т. е. боеприпасов, имеющих повышенную стойкость к экстремальным внешним воздействиям.

В 2006 г. исследователями из Лос-Аламосской национальной лаборатории (ЛАНЛ) США были опубликованы весьма жесткие требования к не нано-

сящим вреда окружающей среде (в том числе промышленному производству) энергонасыщенным веществам, предназначенным для замены классических иницирующих ВВ в средствах инициирования [10]. Идеальное «зеленое» иницирующее взрывчатое вещество (или иницирующий взрывчатый состав), с точки зрения авторов указанной работы, должно удовлетворять следующим шести критериям:

- 1) нечувствительность к влаге и свету;
- 2) чувствительность к инициированию, но не слишком высокая, чтобы ИВВ можно было перерабатывать и транспортировать;
- 3) термическая стабильность не менее чем до 200°C;
- 4) химическая стабильность при длительном хранении;
- 5) в составе «зеленого» ИВВ должны отсутствовать такие токсичные металлы, как свинец, ртуть, серебро, барий и сурьма;
- 6) в составе энергонасыщенного соединения не должно быть перхлората, который, возможно, является тератогеном (вызывает уродства во время внутриутробного развития плода) и оказывает вредное воздействие на щитовидную железу.

Этим критериям (далее, по мере необходимости, мы будем называть их «требованиями ЛАНЛ») полностью не отвечает практически ни одно из применяющихся или применявшихся иницирующих взрывчатых веществ, поэтому в настоящее время идут интенсивные поиски ИВВ, которые могли бы соответствовать указанным требованиям.

Можно также полагать, что развитие самих средств инициирования в современный период пойдет по пути миниатюризации и применения приемов микро- и нанотехнологий и материалов на их основе как в электронной части средств инициирования, так и в энергонасыщенных материалах.

1.2. Формы и режимы взрывчатого превращения

Поскольку уже в предыдущем разделе мы употребляли термины, связанные с такими понятиями, как воспламенение, горение, взрыв и детонация, то рассмотрим все эти понятия более подробно.

Энергонасыщенные материалы (в том числе и взрывчатые вещества) претерпевают различные взрывчатые превращения. Под взрывчатым превращением (ВП) мы будем понимать процесс быстрого физического или химического преобразования вещества, сопровождающийся переходом его внутренней энергии в одну из форм механической энергии [11].

Традиционно полагают, что существуют три основные формы ВП: *медленное термическое разложение*, *горение* и собственно *взрыв*. Промежуточной формой взрывчатого превращения является форма взрывного горения [7]. Более подробно горение и формы взрыва будут рассмотрены в главе 4. В настоящем разделе мы кратко дадим только основные понятия, связанные с формами взрывчатого превращения.

Отметим, что в отечественной литературе термины взрывчатые превращения и взрыв регулярно трансформируются: иногда они являются синонима-

ми, иногда их разделяют и, в целом, нельзя полагать, что существует некая однозначно устоявшаяся терминология. Достаточно наглядно это отражено в разных изданиях «Физики взрыва» [12, 13]. Кроме того, первая форма ВП — медленное термическое разложение весьма условно может быть отнесено к взрывчатым превращениям, поскольку данный процесс может длиться годами и, в принципе, не привести (см. ниже) к тепловому взрыву. Тем не менее, по традиции рассмотрение форм взрывчатого превращения начнем именно с медленного термического разложения.

Термическое разложение — сравнительно медленный процесс распада вещества, характеризующийся тем, что все разлагающееся вещество находится при одной и той же температуре. Термическое разложение твердых веществ (все ЭНМ, рассматриваемые в настоящей работе, твердые) подчиняется обычным законам химии, но на кинетические закономерности данного процесса накладывается влияние мощных геометрических факторов, которые практически играют решающую роль при кинетическом анализе [14]. Тем не менее, константа скорости реакции в соответствии с уравнением Аррениуса $K = V \exp(E/RT)$ по экспоненциальному закону возрастает с увеличением температуры T и зависит от кинетических характеристик ЭНМ — энергии активации E и предэкспоненциального множителя B (R — универсальная газовая постоянная).

В общем случае термическое разложение состоит из нескольких этапов: начального периода, на котором происходит быстрое выделение газа, затем так называемого индукционного, который характеризуется медленным выделением газа, и наконец при достижении некоторых критических условий нагрева процесс термического разложения автоускоряется и переходит во взрыв (тепловой). Геометрические факторы сказываются на критической температуре нагрева и времени развития теплового взрыва: чем больше габариты и масса вещества, тем меньше указанные величины, которые в общем случае связаны определенными соотношениями. Еще раз подчеркнем, что тепловой взрыв возможен при определенных ситуациях, когда в системе ЭНМ + внешние условия возможно накопление тепла, например при хранении ЭНМ под брезентом, навесом или в некой укупорке.

Горение — самораспространяющийся процесс экзотермического химического превращения вещества, происходящий в сравнительно узкой зоне (фронте) пламени, которая перемещается по веществу от слоя к слою в результате прогрева впередилежащих слоев по механизму теплопроводности или диффузионного теплообмена с нагретыми продуктами горения или излучения из зоны пламени.

Различают стационарное или послойное горение, перемещающееся по ЭНМ с постоянной скоростью от миллиметров в секунду до нескольких метров в секунду, и нестационарное, или взрывное, распространяющееся с непостоянной скоростью до сотен метров в секунду. Скорость нормального горения зависит от кинетических характеристик ЭНМ, от внешнего давления и от начальной температуры заряда [15]. Зависимость скорости горения u ЭНМ от внешнего давления p описывается выражением

$$u = a + bp^v, \quad (1.1)$$

где a, b и $0 \leq v \leq 1$ — константы вещества.

Зависимость скорости горения от начальной температуры T_0 в первом приближении можно представить в виде

$$u = \frac{1}{a_1 - b_1 T_0}, \quad (1.2)$$

где a_1, b_1 — константы вещества. Зависимость (1.2) показывает только тенденцию увеличения скорости горения с ростом начальной температуры, фактически же зависимость u от T_0 является более сложной [16].

Зависимость скорости горения от давления приводит к тому, что в замкнутом объеме вследствие увеличения давления выделяющихся газов происходит ускорение процесса горения. В таких условиях горение может перейти во взрыв.

Взрыв — самораспространяющийся процесс экзотермического химического превращения вещества, сопровождающийся резким скачком давления и высокой скоростью распространения процесса (километры в секунду). Несмотря на некоторую близость с точки зрения определения процессов *горения* и *взрыва*, сами процессы существенно отличаются (кроме уже обозначенных в данных нами определениях) по характеру своего распространения. Так, горение передается по массе ЭНМ путем теплопроводности, диффузии и излучения, взрыв же — путем сжатия вещества ударной волной.

В каждой форме взрывчатого превращения существует несколько режимов, которые подразумевают совокупность взаимосвязанных, природно заложенных, физически обусловленных процессов, целенаправленно реализуемых в энергонасыщенном материале [13].

Как правило, несмотря на разные определяющие факторы возникновения режима, различную пространственно-газодинамическую структуру течения, классифицировать режимы ВП можно по скорости развития процесса. Так, для термического разложения можно выделить режимы физической десорбции и истинное поверхностное разложение. Первый режим происходит с большей скоростью, чем второй [14].

Для процесса горения можно выделить режимы [13]:

- нормальное послойное горение (НПГ) — горение, распространяющееся с постоянной (невысокой) скоростью, с неизменным профилем температуры и концентрации выделяющихся продуктов горения;
- конвективное горение (КГ) — разновидность горения твердых энергонасыщенных материалов, обладающих газодинамической пористостью. Основной причиной нарушения НПГ и перехода его в КГ является резкое увеличение поверхности горения, а условием перехода — достижение в порах ЭНМ критического зазора [17].

В процессе взрыва выделяются два режима:

- низкоскоростная детонация (НСД) — волновой процесс с малой долей разложения непосредственно за фронтом ударной волны сжатия;

- нормальная детонация (НД) — режим физико-химического превращения энергонасыщенного материала, распространяющийся по веществу с максимально возможной для данного заряда скоростью (превышающей скорость звука). Нормальная детонация, так же, как НСД, — волновой процесс, а детонационная волна — комплекс, состоящий из ударного фронта и зоны химической реакции, которая размещается за ударным фронтом и поддерживает его за счет выделяемой энергии [18].

Режимы процессов горения и взрыва отличаются передачей энергии в направлении распространения и механизмом инициирования химической реакции во фронте процесса. Практическую ценность в большей степени представляют два предельных, стационарных по своей физической сущности процесса — нормальное послойное горение и нормальная детонация [13], которые соответствуют определенному механизму подвода энергии при инициировании.

При возбуждении ВП в заряде твердого взрывчатого вещества могут наблюдаться все четыре рассмотренных режима, при этом этим режимы могут переходить один в другой только в направлении НППГ→КГ→НСД→НД. Обратный переход режимов ВП невозможен. Возможно возбуждение любого из перечисленных режимов, который может переходить в последующий. Ниже приводится пояснение сказанному.

Существование и пространственная протяженность режимов зависят от структуры заряда, физико-химических свойств ВВ, условий проведения опыта. Переход режимов горения в режимы взрыва ВВ происходит при нарастающем давлении ($dp/d\tau > 0$) и при наличии бегущей волны сжатия ($dp/d\tau \neq \text{const}$). По мере увеличения скорости процесса возрастает интенсивность волн сжатия, движущихся впереди фронта воспламенения, и при некоторой пороговой скорости волна сжатия становится способной инициировать экзотермическую химическую реакцию распада ВВ. Происходит смена механизма процесса, и конвективное горение переходит в волновой низкоскоростной режим детонации, скорость которой близка к продольной скорости звука в ВВ при данной плотности заряда. Низкоскоростной режим детонации переходит в режим высокоскоростной детонации, если выполняется неравенство $p \geq p_{cr}$. Для пористых систем со значительной газопроницаемостью наблюдали условия, когда локальный взрыв вещества в зоне конвективного горения излучает ударную волну такой интенсивности, что она вызывает детонацию заряда, минуя низкоскоростной режим детонации.

Интенсивная ударная волна, возникающая при взрыве инициирующего взрывчатого вещества, также может привести, минуя режим низкоскоростной детонации, к детонации заряда бризантного ВВ, продукты взрыва которого совершают заданную полезную работу.

Если обозначить через D скорость взрывчатого превращения энергоемких соединений, то изменение последней во времени (t) при поджигании зарядов бризантного ВВ и инициирующего ВВ, а также двух инициирующих ВВ будет выглядеть следующим образом (рис. 1.5).

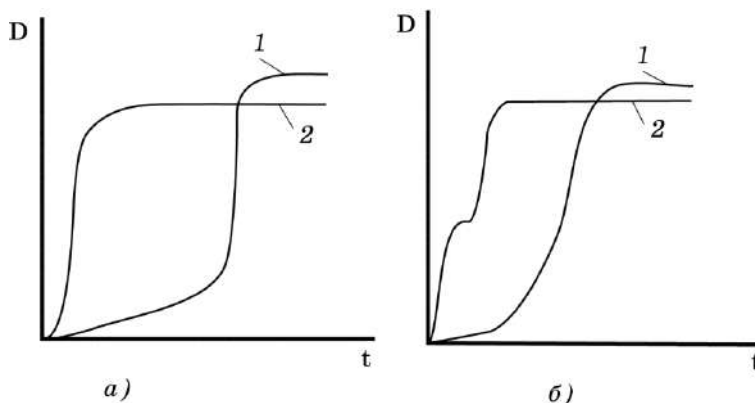


Рис. 1.5

Изменение скорости взрывчатого превращения (D) от времени (t) при инициировании зарядов:

а: 1 — бризантное ВВ; 2 — инициирующее ВВ; *б:* — два инициирующих ВВ: 1 — гремучая ртуть; 2 — азид свинца.

Бризантные ВВ при поджигании устойчиво горят. Для осуществления перехода горения в детонацию бризантных ВВ требуются специальные условия (прочные толстостенные стальные трубы) или большие количества ВВ. У инициирующих ВВ переход горения в детонацию происходит быстро, на расстоянии, не превышающем нескольких миллиметров от места поджигания.

Эффективность инициирующих взрывчатых веществ тем выше, чем короче участок перехода горения в детонацию и чем выше скорость детонации.

1.3. Классификация энергонасыщенных материалов

Рассматриваемая в настоящем курсе классификация ЭНМ, как и всякая классификация чего-либо вообще, является результатом некоторого огрубления различий между классифицируемыми видами энергонасыщенных материалов, поскольку различия эти всегда условны и относительны. Поэтому приводимая ниже классификация энергонасыщенных материалов является, как и всякая другая классификация, достаточно условной и не претендует на некую исключительность.

Прежде всего, по назначению все ЭНМ подразделяются на четыре больших класса [11]: взрывчатые вещества, пороха, ракетные топлива и пиротехнические составы.

Предметом настоящего курса являются взрывчатые вещества в большей степени и пиротехнические составы — в меньшей степени. Взрывчатые вещества, в свою очередь, подразделяются на первичные (или инициирующие) ВВ и вторичные (или бризантные) ВВ. В таком порядке и рассмотрим их классификацию.

Все ИВВ можно разбить на две большие группы: индивидуальные инициирующие ВВ и инициирующие смеси. Последние используются в качестве

детонирующих или воспламенительных составов и находят применение в КД и КВ [12].

Отличительными свойствами ИВВ являются:

- способность взрываться в режиме детонации под влиянием незначительных внешних воздействий (тепловых, механических и некоторых других);
- малое время нарастания скорости взрывчатого превращения до максимума. Этот период весьма мал — несравненно меньше, чем у БВВ. У некоторых инициирующих ВВ (например, у азидов свинца) период ускорения практически отсутствует [12], поэтому долгое время считалось, что у азидов свинца нет периода индукции.

В свете второго отличительного свойства существует также большое количество так называемых псевдоиницирующих ВВ — веществ, которые тоже воспламеняются от простых начальных импульсов, однако период нарастания скорости взрывчатого превращения у них слишком велик и вследствие этого они не обладают инициирующей способностью в нормальных условиях. Как правило, некоторые из псевдоиницирующих ВВ с успехом используются в различных КВ.

Индивидуальные ИВВ можно разбить на пять относительно больших классов (укрупненная схема представлена на рис. 1.6) [19, 20]. Первый класс традиционно составляют соли фульминовой кислоты (фульминаты), второй класс — азиды, которые разбиты на два крупных подкласса: органические и неорганические азиды. Последние, в свою очередь, также подразделяются на ряд подклассов (которые будут рассмотрены в соответствующей главе, посвященной азидам).



Рис. 1.6

Классификация индивидуальных взрывчатых веществ

Третий класс ИВВ составляют соли стифниновой кислоты (или стифнаты). Важнейший из них — стифнат свинца, является псевдоиницирующим веществом.

Четвертый класс — тетразен и тетразолы. Отметим, что тетразен и тетразол относятся к псевдоиницирующим взрывчатым веществам. У тетразола скорость детонации при плотности $1,51 \text{ г/см}^3$ составляет $4,77 \text{ км/с}$, что типично для ИВВ, однако по отношению к внешним воздействиям тетразол относят к БВВ. Тетразен применяют в неоржавляющих воспламенительных составах (то есть не вызывающих коррозию ствола оружия в отличие от гремучертутных со-

ставов) капсулей-воспламенителей совместно с ТНРС и в накольных составах капсулей-детонаторов, где он служит добавкой к азиду свинца

Пятый класс можно условно назвать «другие ИВВ», который разбивается на пять больших подклассов (рис. 1.7).

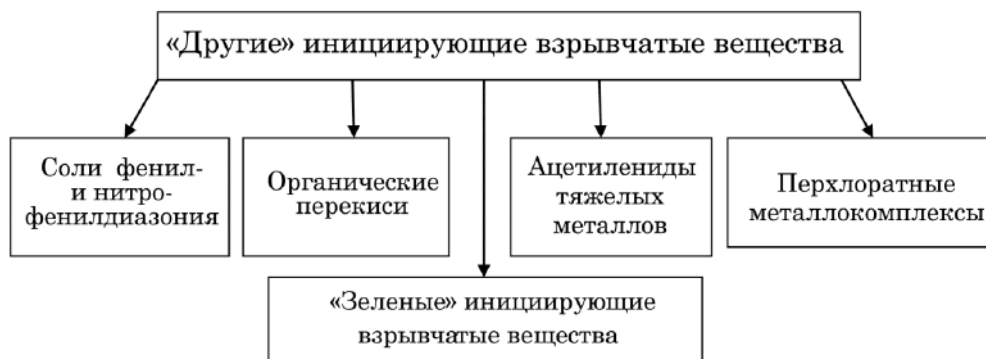


Рис. 1.7

Схема классификации ИВВ пятого класса

Несмотря на то, что нами выделен подкласс «зеленых» ИВВ, в него могут входить вещества из других подклассов или даже классов. Одним из таких примеров ИВВ является тетразен, хотя он и в неполной мере отвечает требованиям ЛАНЛ (см. раздел 1.1), предъявляемым к этому подклассу ИВВ, а также не индивидуальные вещества, а некие композиции, состоящие из окислителя и горючего.

Вторичные, или бризантные, взрывчатые вещества практически не являются предметом нашего курса, поэтому рассмотрим их классификацию достаточно кратко.

Бризантные ВВ нашли широкое и разнообразное применение в военной технике и народном хозяйстве в качестве мощных и компактных источников энергии. Примером бризантных ВВ являются такие известные энергоемкие соединения, как тротил, тетрил, гексоген, ТЭН, октоген.

Бризантные взрывчатые вещества аналогично инициирующим ВВ подразделяются на две большие группы: индивидуальные вещества и взрывчатые составы (или смеси) [21]. Первую группу составляют преимущественно органические вещества, содержащие одну или несколько групп NO_2 (рис. 1.8).



Рис. 1.8

Укрупненная классификация бризантных ВВ

Среди С-нитросоединений можно выделить нитропарафины — нитрометан и нитроэтан, которые нашли применение в твердых ракетных топливах в качестве энергетических пластификаторов, и ароматические полинитросоединения: тротил, пикриновая кислота, тринитробензол, сравнительно новое малочувствительное к механическим и тепловым воздействиям взрывчатое вещество триаминотринитробензол (ТАТБ), нашедшие применение как БВВ.

К нитраминам относятся тетрил, гексоген, октоген, нитрогуанидин и другие [13].

Из нитратов спиртов (нитроэфиров), помимо известных нитрата целлюлозы и нитроглицерина, также можно выделить ТЭН — пентаэритриттетранитрат и диэтанол-N-нитраминдинитрат (ДИНА).

В свою очередь, все прессованные и насыпные ВВ, независимо от класса, подразделяются на крупнокристаллические (характерный размер d кристалла более 500 мкм), среднекристаллические ($100 \leq d \leq 500$ мкм), мелкодисперсные ($20 \leq d \leq 100$ мкм), ультрамелкодисперсные ($100 \text{ нм} \leq d \leq 20$ мкм), нанокристаллические с характерным размером менее 100 нм.

После рассмотрения классификации энергонасыщенных материалов мы больше не будем употреблять термин ЭНМ. В дальнейшем будут применяться термины бризантное/инициирующее взрывчатое вещество, пиротехнический состав, ударный состав и т. д.

1.4. Классификация средств инициирования

В зависимости от назначения взрывных устройств, способов их применения, конструкций, видов начального импульса и технологии изготовления в литературе приводится много вариантов классификации средств инициирования.

По виду импульса все средства инициирования подразделяются на средства воспламенения и средства детонирования. Но наиболее полной, вероятно, все же должна считаться классификация по принципу действия. В принципе, и эта классификация достаточно условная, как и всякая классификация вообще, и она не может претендовать на абсолютную полноту и завершенность.

В рамках этой классификации (укрупненно она представлена на рис. 1.9) все средства инициирования подразделяются на шесть неравных в количественном отношении групп: средства воспламенения (СВ), средства детонирования (СД), средства передачи огня (СПО), средства передачи детонации (СПД), средства разделения (СР) и пироэнергодатчики (ПЭД). Более подробно указанные группы представлены на рисунках 1.10–1.14.



Рис. 1.9

Укрупненная классификация средств инициирования

Средства воспламенения формируют луч пламени, необходимый для инициирования пороховых зарядов, трубчатых составов, лучевых КД и др. (рис. 1.10).

Отметим, что по зарубежной классификации пиропатроны, которые представлены на схеме рисунка 1.10, отнесены с 1960 г. к пирознергодатчикам [22]. В такой зарубежной классификации на основе термина пиропатрона дается определение термина пирознергодатчика.



Рис. 1.10

Классификация средств воспламенения

Средства детонирования генерируют достаточно мощный взрывной импульс для развития детонации в заряде БВВ (рис. 1.11).

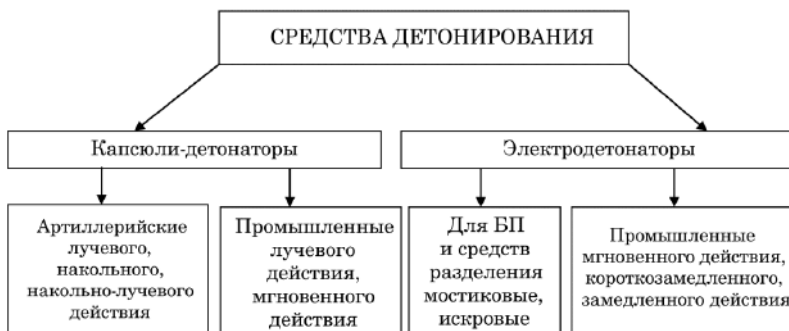


Рис. 1.11

Классификация средств детонирования

Средства передачи огня (огнепроводы) (рис. 1.12) предназначены для передачи воспламенительного импульса на относительно (по сравнению с ограниченными объемами самих СИ) большие расстояния.



Рис. 1.12

Классификация средств передачи огня

В более ранних классификациях средства передачи детонации (СПД) обычно объединяли со средствами передачи огня [1, 3]. Однако в настоящее время подгруппа СПД расширилась: кроме детонирующих шнуров (ДШ) и детонаторов (заряды БВВ в виде столбиков или шашек) в нее входят и другие устройства — трансляторы детонации (ТД), детонационные кабели (ДК) и ленточные заряды (ЛЗ). Поэтому средства передачи детонации необходимо выделить в самостоятельную подгруппу (рис. 1.13).



Рис. 1.13

Классификация средств передачи детонации

Группа СИ — «*средства разделения*», обязанная своим появлением развитию ракетно-космической техники, появилась сравнительно недавно, в 50-ые годы XX века. Данная группа СИ состоит из двух подгрупп: разрывные болты (РБ) и удлиненные кумулятивные заряды, иначе называемые детонирующими удлиненными зарядами (хотя между ними есть небольшая разница, которая будет пояснена в соответствующем разделе).

Часть из них (подгруппа «разрывные болты») может быть отнесена к самостоятельным устройствам СИ достаточно условно. Такое положение связано с тем, что РБ представляет собой болт с камерой, внутрь которой вставлен электродетонатор из группы «средства детонирования».

Вторая подгруппа *средств разделения* исторически имеет два названия: детонирующие удлиненные заряды — термин, применяющийся в АО «НПП “Краснознаменец”» и на родственных предприятиях (например, АО «Муромский приборостроительный завод»). Другое название — удлиненные кумулятивные заряды (УКЗ) — термин, введенный в Военно-инженерной академии им. Ф. Э. Дзержинского (ныне Академия РВСН им. Петра Великого) [23]. И тот, и другой термин содержат в своем названии определенную логику, и оба имеют право на существование. В настоящем курсе мы будем по большей части пользоваться термином «детонирующие удлиненные заряды».

Последняя группа СИ — пироэнергодатчики (рис. 1.14), также относительно молодая группа, появившаяся приблизительно в те же годы, что предыдущая, и также по большому счету обязанная своим появлением развитию авиационной и ракетно-космической техники.

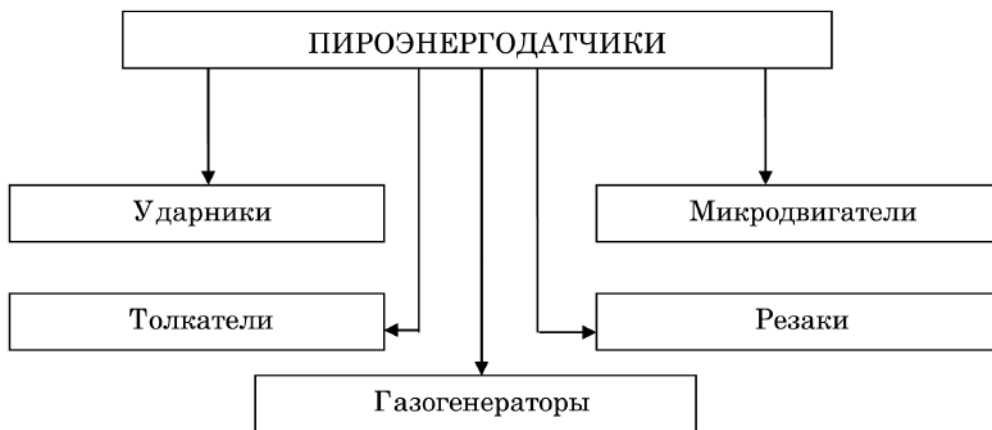


Рис. 1.14

Классификация пироэнергодатчиков

К пироэнергодатчикам относят устройства, рабочим телом которых является газ, образующийся при горении пиротехнического заряда данных устройств.

Более подробная информация о различных устройствах каждой группы и подгруппы, рассмотренных в рамках классифицирования средств инициирования, будет дана в соответствующих главах ниже.

Вопросы к главе 1

1. Периоды развития ИВВ и СИ.
2. Создание специальных «капсюльных заведений».
3. Критерии для идеального «зеленого» ИВВ.
4. Основные формы взрывчатого превращения.
5. Режимы взрывчатых превращений.
6. Нормальная детонация как волновой процесс.
7. Классы индивидуальных ИВВ.
8. Классификация бризантных ВВ.
9. Отличия ИВВ от БВВ.
10. Укрупненная классификация средств инициирования.
11. Классификация средств воспламенения.
12. Классификация средств детонирования.
13. Классификация средств передачи детонации.
14. Классификация средств разделения.
15. Классификация средств передачи огня.
16. Классификация пироэнергодатчиков.

Список литературы к главе 1

1. Бубнов, П. Ф. Иницирующие взрывчатые вещества. Часть I. — М. : Оборонгиз, 1940. — 324 с.
2. Илюшин, М. А. Некоторые экологические проблемы использования энергонасыщенных соединений для средств инициирования и пути их решения / М. А. Илюшин, И. В. Шугалей, И. В. Целинский, А. В. Гарабаджу // Экологическая химия. — 2012. — № 21(3). — С.154–163.
3. Карпов, П. П. Средства инициирования. — М. : Оборонгиз, 1945. — 272 с.
4. Средства поражения и боеприпасы / под общ. ред. В. В. Селиванова. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. — 984 с.
5. Хогг, О. История артиллерии. — М. : Центрполиграф, 2014. — 350 с.
6. Вспомогательные системы ракетно-космической техники / пер. с англ. под ред. И. В. Тишунина. — М. : Мир, 1970. — 400 с.
7. Взрывчатые вещества. Т.1. Поведение твердых взрывчатых веществ при механических нагрузках / под ред. С. А. Новикова. — Саров : РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2001. — 415 с.
8. Даниленко, В. В. Взрыв: физика, техника, технология. — М. : Энергоатомиздат, 2010. — 784 с.
9. Андреев, В. В. Теория горения и взрыва: высокоэнергетические материалы / В. В. Андреев, А. В. Гуськов, К. Е. Милевский, Е. Ю. Слесарева. — М. : Юрайт, 2017. — 323 с.
10. Huynh, M. H. V. Green primaries: Environmentally friendly energetic complexes / M. H. V. Huynh, M. A. Hiskey, T. J. Meyer, M. Wetzler // Proceedings of the National Academy of Science the USA. — 2006. — Vol. 103, № 14. — P. 5409–5412.
11. Челышев, В. П. Основы теории взрыва и горения. Ч.1. Основы теории взрыва. — М. : Изд-во МО СССР, 1981. — 212 с.
12. Физика взрыва / под ред. К. П. Станюковича. — М. : Наука, 1975. — 704 с.
13. Физика взрыва. Т.1 / под ред. Л. П. Орленко. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 832 с.
14. Янг, Д. Кинетика разложения твердых веществ. — М. : Мир, 1969. — 264 с.
15. Андреев, К. К. Теория взрывчатых веществ / К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. — М. : Оборонгиз, 1960. — 596 с.
16. Беляев, А. Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированной системы. — М. : Наука, 1968. — 258 с.
17. Взрывчатые вещества. Т.2. Основные свойства. Технология изготовления и переработки / под ред. Л. В. Фомичевой. — Саров : РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2007. — 452 с.
18. Нетлтон, М. Детонация в газах. — М. : Мир, 1989. — 280 с.
19. Matyas, R. J. Pachman Primary Explosives. — New York, Dordrecht, London : Springer-Verlag, 2013. — 338 p.

20. *Илюшин, М. А.* Высокоэнергетические металлокомплексы. Синтез, свойства, применение / М. А. Илюшин, И. В. Шугалей, А. М. Судариков. — Saarbrücken : Lambert Academic Publishing RU, 2017. — 268 с.
21. *Орлова, Е. Ю.* Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. — Л. : Химия, 1981. — 312 с.
22. Вспомогательные системы ракетно-космической техники / пер. с англ. под ред. И. В. Тишунина. — М. : Мир, 1970. — 400 с.
23. *Новиков, С. А.* Полезные взрывы. — Саров : РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2000. — 293 с.

ГЛАВА 2. ИНИЦИИРУЮЩИЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА И СОСТАВЫ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ

2.1. Общие сведения. Требования к ИВВ

Все инициирующие (первичные) взрывчатые вещества характеризуются высокой чувствительностью к простым видам начального импульса и способны к взрывчатым превращениям в режиме детонации в очень небольших количествах. Такие особенности и отличают ИВВ от бризантных взрывчатых веществ. Кроме того, ИВВ имеют сравнительно невысокие значения взрывчато-энергетических характеристик (теплоты взрыва, скорости детонации, фугасности и бризантности). Сочетание высокой чувствительности и низкой энергетики делает невозможным и нецелесообразным применение инициирующих ВВ для изготовления разрывных зарядов.

Существует две основные области применения ИВВ.

1. Для возбуждения детонации в зарядах БВВ. По отношению к БВВ заряд ИВВ выступает с комплексом своих собственных свойств, от которых зависит его инициирующая способность. Инициирующая способность ИВВ оценивается минимальной массой вещества, вызывающей детонацию бризантного ВВ (обычно индивидуального бризантного ВВ), запрессованного в медную оболочку КД, установленного на свинцовой пластине толщиной 4 мм. Инициирующая способность первичных ВВ при одном и том же вторичном заряде, использованном при одних и тех же условиях, зависит от ряда факторов: плотности ИВВ, степени его чистоты, размеров кристаллов, условий его запрессовки и др. [1].

Поскольку основное отличие в значениях инициирующей способности зарядов ИВВ вносит длина их участка перехода горения в детонацию, которая различна для различных инициирующих веществ [2], то в этом случае естественно, что инициирующая способность определяется их составом и строением, т. е., по сути, природой первичного взрывчатого вещества. Поясним данное положение.

Прежде всего это связано с тем фактом, что способность вызывать взрыв обусловлена в основном ударом, который производят продукты взрыва ИВВ, т. е. величиной давления продуктов взрыва, а также скоростью нарастания давления (удара). Так как сила и резкость удара определяется, прежде всего, скоростью распространения процесса, то ИВВ, имеющее большую скорость, а значит, и кратчайший участок преддетонационного горения, будет при прочих равных условиях вызывать взрыв лучше других. Кроме того, химическая структура взрывчатого вещества (в составе молекул существуют «триггерные» связи, наличие которых обеспечивает «переключение» системы из одного устойчивого состояния (ВВ) в другое (продукты взрыва) [3]) определяет его взрывчатые свойства.

За меру инициирующей способности ИВВ принимают величину его минимального заряда, необходимого для возбуждения взрыва в определенных условиях в другом (пассивном) заряде (чаще всего бризантного ВВ).

2. Для сенсibilизации воспламенительных составов, предназначенных для зажигания пороховых зарядов или инициирования детонации в зарядах основного ИВВ. Отметим, что в воспламенительных составах возникает *горение*, а не детонация. Скорость горения состава зависит от его рецептуры. Тепловой импульс, создаваемый составом, поджигает порох или вызывает детонацию заряда ИВВ.

Все вещества в термохимическом отношении можно разделить на экзотермические и эндотермические. К первым относятся вещества, образование которых из химических элементов связано с выделением теплоты, ко вторым — вещества, на образование которых из элементов тратится то или иное количество теплоты. То есть экзотермические соединения обладают положительной теплотой образования, а эндотермические — отрицательной.

Большинство ИВВ являются эндотермическими соединениями, и полагают, что отрицательная теплота образования является фактором, благоприятствующим приобретению ВВ инициирующих свойств [4].

К инициирующим взрывчатым веществам предъявляются следующие требования:

1. *высокая инициирующая способность*, под которой понимается, как было сказано выше, минимальное количество ИВВ, сохраняющее способность инициировать детонацию заряда БВВ. В современных взрывателях уже применяются капсюли-детонаторы не более 3 мм в диаметре и высотой 4 мм, причем сохраняется тенденция к сокращению их габаритов. Для сохранения мощности средств инициирования необходимы ИВВ, обладающие высокой инициирующей способностью;

2. *безопасность в обращении и применении*. Из огромного количества синтезированных к настоящему времени ИВВ большинство отбраковано именно по этому требованию;

3. *хорошая сыпучесть и прессуемость*. Это требование технологическое. Его выполнение позволяет при производстве средств инициирования использовать объемные методы взятия навесок ИВВ и составов на их основе, следовательно, обезопасить и автоматизировать процесс снаряжения;

4. *химическая и физическая стойкость инициирующего вещества*. Эти требования связаны с тем, что ИВВ приходится применять в металлических или полимерных оболочках, а в этом случае необходимо учитывать возможность их обоюдного взаимодействия. Кроме того, ИВВ в составе СИ применяются в различных условиях, например при повышенной влажности, в среде, содержащей повышенное количество углекислого газа, при низких и высоких температурах (от -60°C до $+60^{\circ}\text{C}$).

Кроме того, к ряду ИВВ предъявляются дополнительные требования:

- *повышенная термическая стойкость*. Существует ряд изделий, которые применяются при повышенных температурах. Так, например, при использовании в нефтяных и газовых скважинах опущенный внутрь скважин за-

ряд должен выдерживать температуру около 250°C в течение 6 ч. Следовательно, ИВВ не должно изменять своих взрывчатых характеристик в течение всего необходимого промежутка времени, да еще и иметь запас термостойкости на случай непредвиденных ситуаций;

- *хорошая восприимчивость к лучу огня.* Есть вещества, хорошо восприимчивые к лучу огня, как, например, гремучая ртуть, но есть и плохо восприимчивые к лучу огня, как, например, азид свинца. При использовании ИВВ в лучевых капсулях-детонаторах приемлемый уровень восприимчивости к тепловому импульсу обеспечивается добавкой ТНРС;

- *восприимчивость к удару бойком.* Это требование относится к воспламенительным составам, которые инициируются от удара (например, ударные и накольные составы, состоящие из гремучей ртути, бертолетовой соли (KClO_3) и элементарной серы; составы с тетразеном или иные многокомпонентные смеси);

- *высокая скорость детонации.* Скорость детонации заряда ИВВ в современных высокоэффективных капсулях-детонаторах должна превышать 6000 м/с;

- *стойкость к зарядам статического электричества.* В безопасных средствах инициирования применяются ВВ, выдерживающие без воспламенения электрический разряд, эквивалентный заряду человеческого тела.

2.2. Соли гремучей кислоты и ее свойства

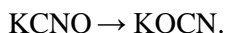
2.2.1. Общие сведения и получение гремучей ртути

Гремучая (фульминовая) кислота — нестойкое вещество, плавится с разложением при -10°C . Долгое время считалось, что она является карбонилосимом (формоксимом) ($\text{C}=\text{NOH}$) с двухвалентным атомом углерода и что в солях с катионом металла связан атом кислорода оксимной группы ($\text{M}^{+n}(\text{ONC})_n$). Формоксимная структура гремучей кислоты стала общепринятой в литературе по ИВВ. Однако в 1970-х гг. было строго установлено, что гремучая кислота в газообразном виде и в солях имеет нитрилоксидное строение (является формонитрилоксидом) и приблизительно описывается двумя предельными резонансными структурами:

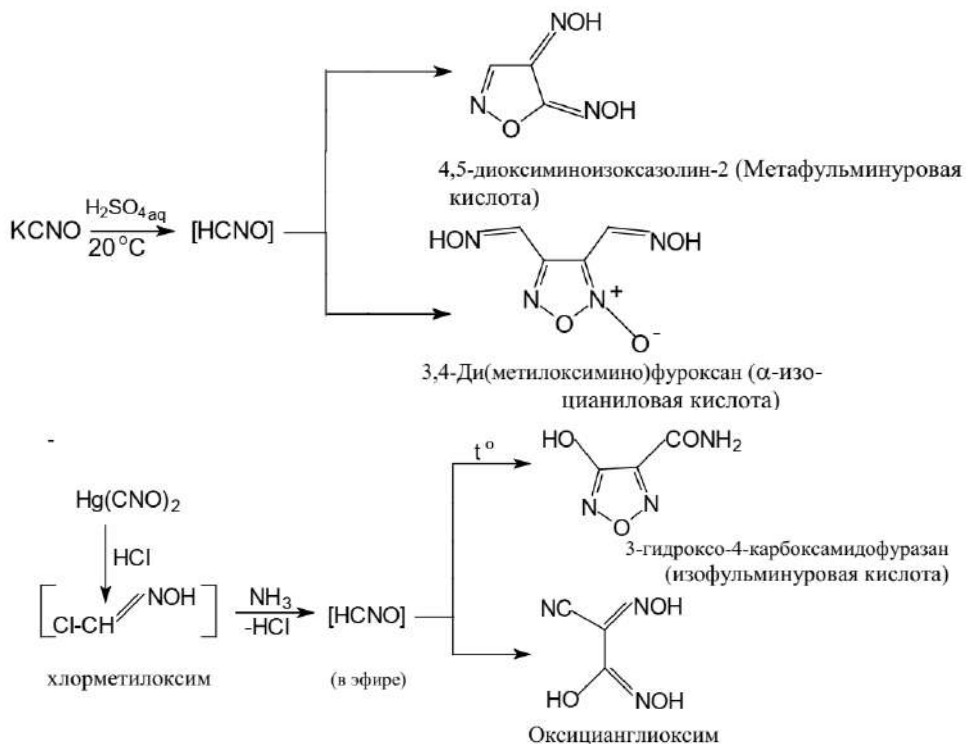


При этом больший вклад в строение гремучей кислоты вносит первая предельная структура. В солях гремучая кислота связана с катионами металлов исключительно атомом углерода. Ионную структуру имеют фульминаты щелочных металлов и таллия (I). Фульминаты тяжелых металлов, например AgCNO , $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, — преимущественно ковалентные соединения. Гремучая кислота является высоко реакционноспособным веществом.

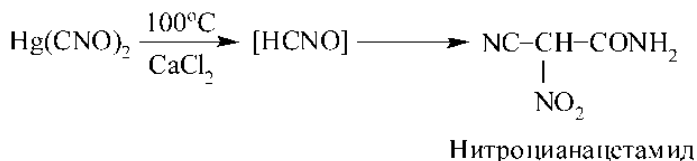
При осторожном нагревании ионных и ковалентных солей возможна изомеризация фульминатов в цианаты:



Гремучая кислота в свободном виде при температурах выше -15°C склонна к полимеризации. В результате образуется вещество неизвестного строения с молекулярной массой около 1500 г/моль. В растворах фульминовая кислота подвергается ди- и тримеризации. Состав конечных продуктов конденсации гремучей кислоты в кислой среде зависит от условий проведения синтеза [1]. Например, в водной слабокислой среде гремучая кислота подвергается тримеризации и тетрамеризации (см. след. схему).

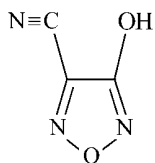


В результате образуется смесь метафульминуровой (тример) и α -изоцианиловой кислот (тетрамер). При кипячении в воде гремучая кислота полимеризуется до другого тримера — **фульминуровой** кислоты (нитроцианацетамида):



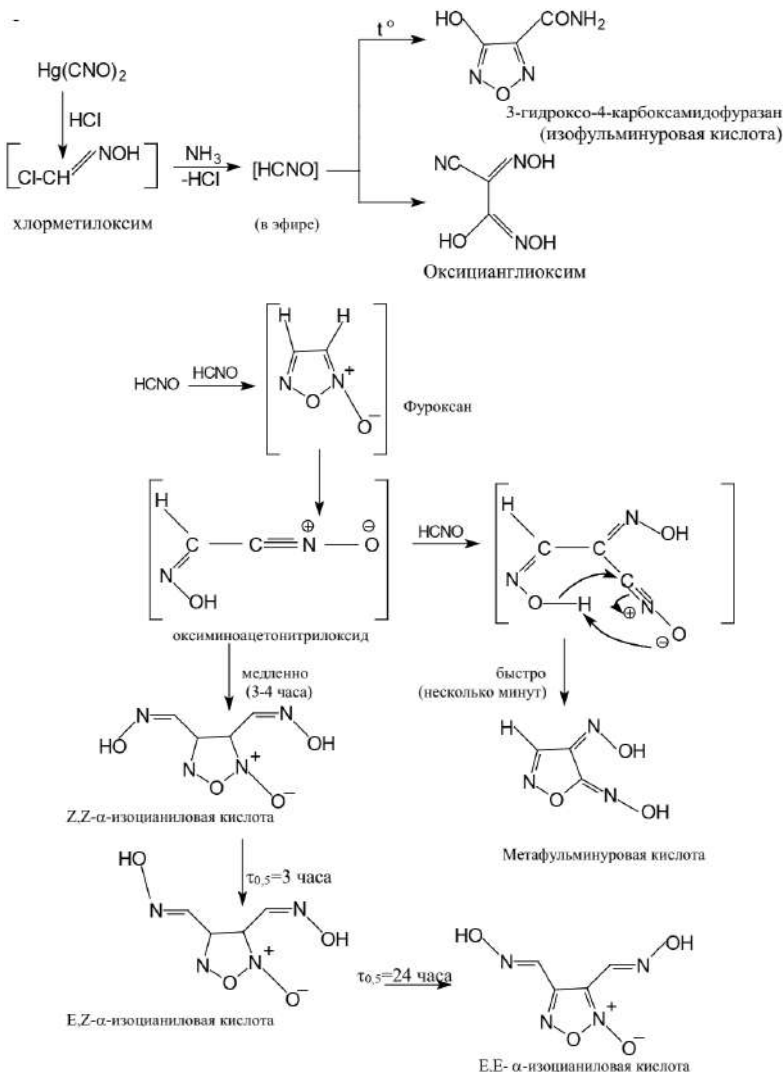
Доказано, что фульминуровая кислота — это вторичный продукт полимеризации, образующийся в результате цепи превращений первоначально получающегося тримера — метафульминуровой кислоты. Начинается реакция с рас-

крытия изоксазольного цикла метафульминуровой кислоты и последующего образования гидроксидианфуразана, который гидролизуются с раскрытием цикла



и затем превращается в нитроцианацетамид. Точный механизм этой сложной реакции не установлен.

В органическом растворителе (эфире) вид продуктов тримеризации гремучей кислоты зависят от температуры реакции (см. след. схему).

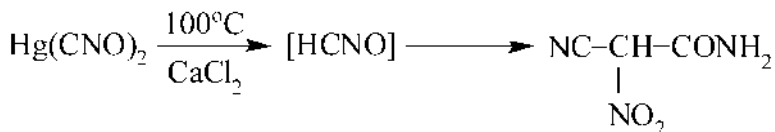


Так, при охлаждении реакционной массы синтезируется оксицианглиоксим, а при повышенной температуре — изофульминуровая кислота. Из представленных схем видна сложность химических превращений гремучей кислоты. Поведение гремучей кислоты при полимеризации чрезвычайно чувствительно к условиям проведения синтеза. Существует ряд предположений о механизме образования конечных продуктов. Детали механизмов реакций постоянно уточняются. Наиболее доказанной в настоящее время является схема превращений гремучей кислоты, приводящая к образованию смеси метафульминуровой и α -изоцианиловой кислот.

Гремучая кислота первоначально димеризуется в незамещенный фуросан, который, раскрывая цикл, дает реакционноспособный димер — оксиминоацетонитрилоксид. Последний реагирует по двум основным направлениям: или медленно димеризуется в α -изоцианиловую кислоту, или присоединяет одну молекулу гремучей кислоты. Образовавшийся тример в течение нескольких минут циклизуется в метафульминуровую кислоту. В оксиминоацетонитрилоксиде оксимная группа имеет Z-конфигурацию.

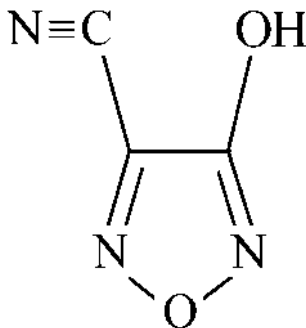
Такое же строение первоначально имеет α -изоцианиловая кислота. Z,Z- α -изоцианиловая кислота медленно изомеризуется примерно в течение суток в более термодинамически выгодный E,E-диоксим.

При нагревании в воде гремучая кислота полимеризуется до тримера — **фульминуровой** кислоты (нитроцианацетамида):



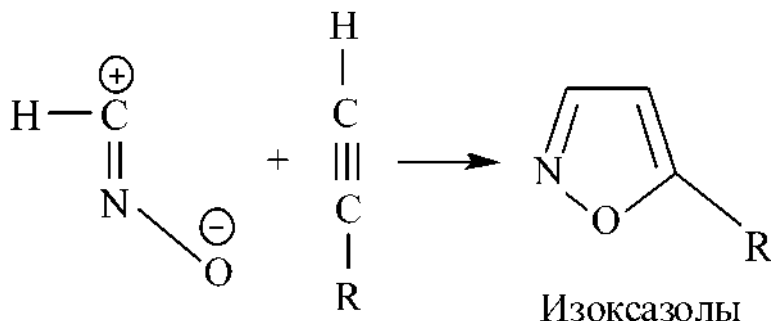
Нитроцианацетамид

Доказано, что фульминуровая кислота — это вторичный продукт полимеризации, образующийся в результате цепи превращений первоначально получающегося тримера — метафульминуровой кислоты. Начинается реакция с раскрытия изоксазольного цикла метафульминуровой кислоты и последующего образования гидроксидицианфуразана, который гидролизуетс с раскрытием цикла

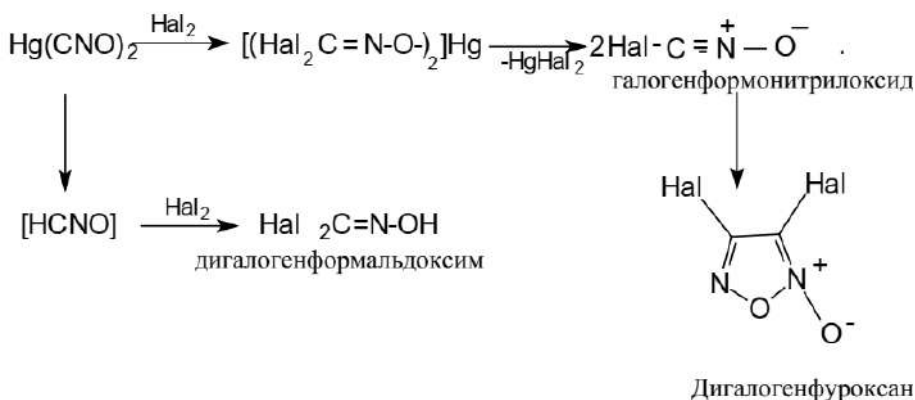


и затем превращается в нитроцианацетамид. Точный механизм этой сложной реакции не установлен.

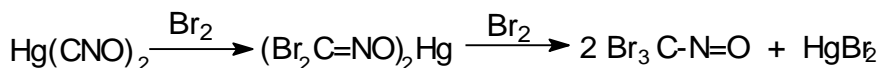
Гремучая кислота в результате 1,3-диполярного присоединения к ацетиленам образует *изоксазолы*.



Галогенирование фульминатов приводит к получению *дигалогенформальдоксима* и *дигалогенфуроксана*:

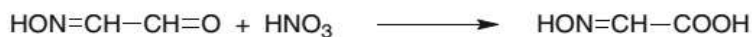


Согласно приведенной схеме, дигалогенфуроксан получается в результате галогенирования гремучей ртути и последующей димеризации галогенформонитрилоксида, а дигалогенформальдоксим образуется из гремучей кислоты. Скорость реакции определяется природой галогена. Хлор реагирует очень быстро, бром — несколько медленнее, йод — значительно медленнее. При избытке галогена соль не успевает элиминировать галогенид металла и перейти в дигалогенфуроксан. Галоген присоединяется к атому углерода двойной связи $\text{C}=\text{N}$ с вытеснением катиона металла и образованием *тригалогеннитрозометана*:



(приведенная реакция является побочной).

Механизм образования гремучей ртути из азотнокислого раствора ртути и этилового спирта был предложен Нобелевским лауреатом, немецким химиком Г. О. Виландом [1]:



Согласно представленной схеме этанол окисляется 60%-ной азотной кислотой до ацетальдегида, который нитрозируется до нитозоуксусного альдегида. Последний после изомеризации в изонитрозоацетальдегид окисляется азотной кислотой до изонитрозоуксусной кислоты. Изонитрозоуксусная кислота нитруется до нитроизонитрозоуксусной кислоты. Полученное соединение является нестойким и при повышенной температуре ($\sim 80^\circ\text{C}$) подвергается декарбоксилированию. Образовавшаяся нестойкая метилнитроловая кислота в свою очередь распадается на гремучую и азотистую кислоты. Гремучая кислота реагирует с катионом ртути, давая гремучую ртуть.

Схема Виланда во многом спекулятивна. Так, нитроизонитрозоуксусная кислота, взятая в отдельности, не приводит к получению гремучей ртути. Кроме того, реакция идет только в присутствии оксидов азота и только с катионами ртути и серебра. Следовательно, схема Виланда не полностью отражает механизм образования фульминатов.

В качестве побочных продуктов при получении гремучей ртути из отходящих газов выделяются и могут быть утилизированы этиловый спирт, азотная кислота, содержащая оксиды азота, этилнитрат ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$), этилнитрит ($\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$). Кроме того, в отходящих газах присутствует вода, оксид углерода и другие продукты.

Несмотря на то, что с 1929 г. в СССР началось производство азидов свинца, успешно вытесняющего гремучую ртуть из капсюльных изделий, последняя применяется в ограниченных количествах и сегодня. Однако можно отметить, что в настоящее время гремучая ртуть повсеместно запрещена к применению в

промышленных средствах инициирования из-за ее чрезвычайной токсичности [5].

2.2.2. Свойства гремучей ртути

Гремучая ртуть представляет собой кристаллическое вещество. Цвет продукта зависит от способа синтеза. В промышленности нашла применение белая (рис. 2.1) и серая гремучая ртуть. В результате синтеза также можно получить коричневый фульминат ртути. Коричневая гремучая ртуть термодинамически менее устойчива, чем белая, и переходит в нее при растирании в ступке под слоем воды или перекристаллизации из пиридина. По своим физико-химическим и взрывчатым свойствам все три модификации идентичны, они имеют чистоту 98,5–99,5%.

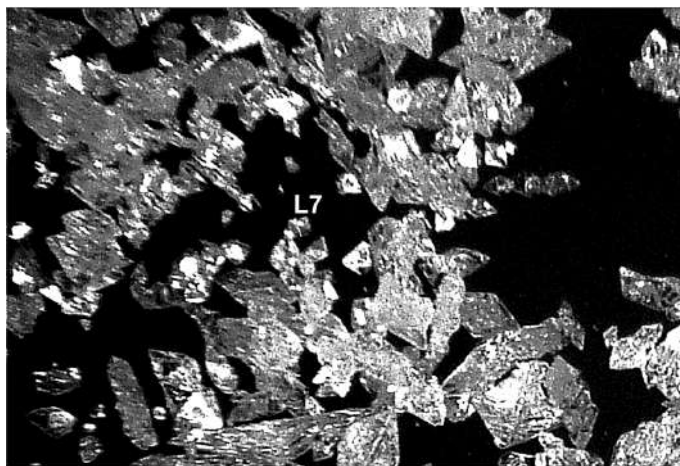


Рис. 2.1

Кристаллы белой гремучей ртути

Плотность гремучей ртути долгое время считали равной $\rho = 4,42\text{--}4,43\text{ г/см}^3$. По данным рентгеноструктурного анализа, полученным в последние годы, она составляет $\rho = 4,467\text{ г/см}^3$. Гравиметрическая плотность $\rho_{gr} = 1,22\text{--}1,25\text{ г/см}^3$. Как правило, гремучая ртуть прессуется до плотности прессования $\rho_{pr} = 3,2\text{ г/см}^3$.

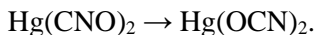
Температура вспышки гремучей ртути при пятисекундной задержке в зависимости от условий эксперимента находится в диапазоне $(190\text{--}215)^\circ\text{C}$ [6].

Растворимость. Как правило, инициирующие взрывчатые вещества после получения не подлежат очистке. Для специальных целей их можно только подвергнуть перекристаллизации, поэтому особенно актуальным является вопрос о подборе растворителей. Растворимость в воде гремучей ртути составляет при 12°C 0,07 г в 100 г воды, а при 100°C — 0,7 г в 100 г воды. Кроме воды, гремучая ртуть растворяется в водном растворе аммиака, пиридине, ацетоне, моноэтаноламине.

Гремучая ртуть растворяется также в растворах цианидов щелочных металлов, из которых выпадает вновь при подкислении азотной кислотой.

Гигроскопичность. Чистая гремучая ртуть негигроскопична. Отдельные примеси значительно увеличивают ее гигроскопичность. Смешение гремучей кислоты с некоторыми негигроскопичными веществами, например с хлоратом калия, может привести к образованию гигроскопичной смеси [1].

Отношение к повышенной и к пониженной температуре. Гремучая ртуть устойчива при комнатной температуре и может храниться в этих условиях длительное время. При осторожном и медленном нагревании гремучая ртуть изомеризуется в невзрывчатый цианат ртути:

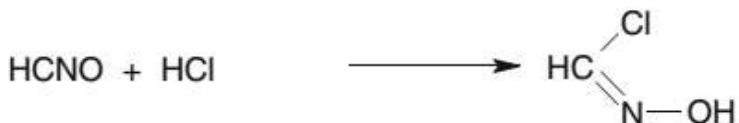


Распад гремучей ртути, приводящий к потере иницирующей способности, происходит при температуре 60°C уже в течение месяца. Обычно требования, предъявляемые к средствам инициирования, содержащим ИВВ, в отношении рабочего температурного интервала составляют пределы от -60°C до +60°C. Следовательно, гремучая ртуть не полностью удовлетворяет требованиям по термостойкости, предъявляемым к ИВВ. Гремучая ртуть имеет резко выраженный участок перехода горения в детонацию (см. рис. 1.5б). При температуре ниже -100°C из-за тепловых потерь с поверхности заряда он значительно увеличивается, что приводит к отказам гремучертутных капсюлей-детонаторов. Поэтому их использование для подрыва окисликвитных ВВ, содержащих в качестве окислителя жидкий кислород с температурой кипения -183°C, невозможно.

Химические свойства гремучей ртути. Основные химические свойства гремучей ртути описаны ранее в разделе 2.2.1. В настоящем разделе опишем ряд практически важных реакций этой соли.

Концентрированную азотную кислоту можно использовать как растворитель гремучей ртути, в то время как разбавленная азотная кислота разлагает гремучую ртуть. Разлагает гремучую ртуть и разбавленная серная кислота, а при соприкосновении с концентрированной серной кислотой гремучая ртуть взрывается.

Механизм взаимодействия гремучей ртути с соляной кислотой может быть представлен следующими уравнениями реакций:



Разложение гремучей ртути соляной кислотой используют в лабораторной практике для уничтожения отходов гремучей ртути. Все щелочи в любой концентрации разлагают гремучую ртуть.

Гремучая ртуть легко реагирует с сульфидами металлов и сероводородом при нагревании. Практически важной является реакция гремучей ртути с тиосульфатом натрия, поскольку используется для количественного анализа этой соли:



Эту реакцию можно применять для разложения небольших количеств фульмината ртути.

Сухая гремучая ртуть в безводной среде с металлами не реагирует. Гремучая ртуть взаимодействует со многими металлами и солями во влажном состоянии. С алюминием и магнием реакция идет бурно, иногда со взрывом, медленнее идет реакция с цинком. Поэтому снаряжение гремучей ртути в алюминиевые гильзы запрещено. Чаще всего в качестве оболочек для гремучертутных зарядов применяют медные или латунные гильзы.

2.2.3. Взрывчатые свойства гремучей ртути

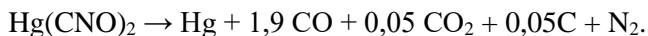
Гремучая ртуть — эндотермическое соединение, имеющее положительную энтальпию образования (по разным оценкам, она находится в диапазоне от +268 до +273 кДж/моль). При взрыве фульминат ртути распадается по уравнению



Не исключена также возможность ее частичного разложения по уравнению



Позднее на основании анализа продуктов взрывчатого разложения в калориметрической бомбе было предложено более точное уравнение взрывчатого разложения гремучей ртути [6]:



Теплота взрыва гремучей ртути 1543 кДж/кг, по другим данным 1697 кДж/кг. Объем газообразных продуктов взрыва 311 дм³/кг.

Сухая гремучая ртуть более чувствительна к удару, чем азид свинца. Это положительный момент для КД и КВ ударного действия, так как позволяет надежно инициировать заряды после приложения относительно небольших усилий бойков, разгоняемых сравнительно маломощными пружинами. Однако для производства высокая чувствительность гремучей ртути является отрицательным моментом, так как повышает степень опасности при обращении. Для снижения восприимчивости к начальным импульсам гремучую ртуть флегматизируют, то есть добавляют вещества, повышающие порог инициирования ВВ. 30% влаги в гремучей ртути делают ее нечувствительной к механическим воз-

действиям. Кроме воды, она может быть флегматизирована добавлением минеральных масел, жиров или парафина.

Высокая восприимчивость гремучей ртути к механическому и тепловому импульсу позволяет ее использовать в накольных, ударных и лучевых воспламенительных составах без дополнительной сенсibilизации. Однако в качестве сенсibilизаторов для гремучей ртути иногда использовались песок, стекло, наждак и корунд.

Скорость детонации (а значит, и взрывчатые, и инициирующие, и взрывоопасные свойства) фульмината ртути в сильнейшей степени зависит от плотности заряда [6, 7]. Зависимость скорости детонации от плотности заряда приведена на рисунке 2.2 [6]. Из приведенных на рисунке данных видно, что скорость детонации в зависимости от плотности заряда находится в диапазоне от 2,2 до 5,4 км/с.

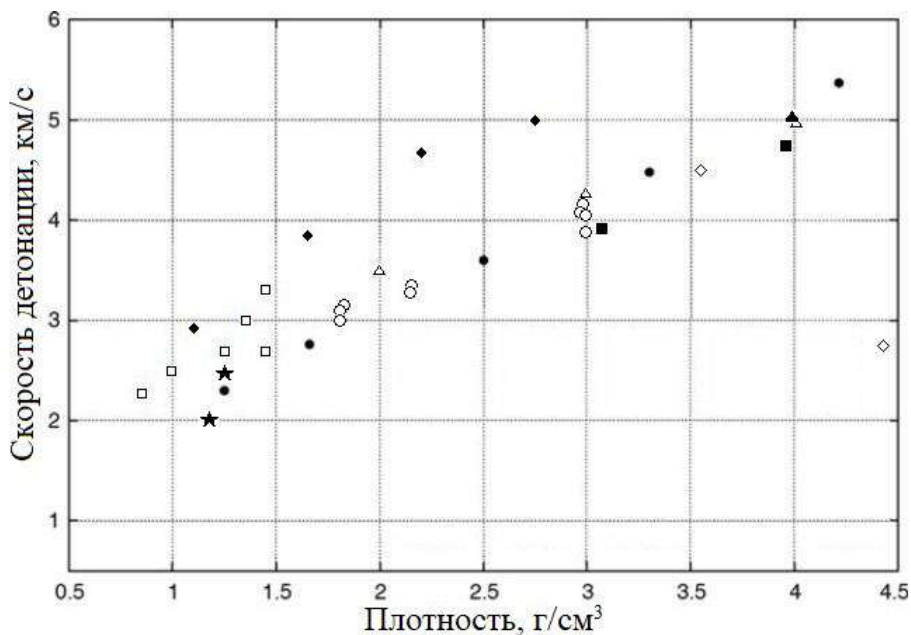


Рис. 2.2

Зависимость скорости детонации от плотности заряда (различными обозначениями выделены результаты разных авторов)

Как уже было сказано в разделе 2.1, инициирующая способность ИВВ оценивается минимальной массой вещества, вызывающей детонацию бризантного ВВ. У гремучей ртути минимальный заряд по тротилу в гильзе от КД № 8 составляет 0,38 г, по тетрилу — 0,36 г, по ТЭНу — 0,35 г.

Одно из отрицательных свойств зарядов гремучей ртути (как, впрочем, и всех других ИВВ) — явление «мертвой запрессовки», или перепрессовки: при давлении прессования свыше 300 кг/см² уменьшение пористости зарядов приводит к увеличению длительности участка перехода горения в детонацию, в результате чего они теряют инициирующую способность.

2.2.4. Технология получения гремучей ртути

В России существуют два способа производства гремучей ртути, отличающиеся по аппаратному оформлению, — в стеклянной и металлической аппаратуре. По любому из них получается как серая, так и белая гремучая ртуть. По своим свойствам обе модификации гремучей ртути идентичны. Белую гремучую ртуть используют в более ответственных средствах инициирования, поскольку в ней легче контролировать присутствие посторонних механических примесей. Для получения белой гремучей ртути в реакционную массу добавляют каталитические количества соляной кислоты и меди.

Для производства гремучей ртути используют следующие исходные вещества:

- ртуть металлическая — чистая, без примесей посторонних частиц;
- азотная кислота концентрации 59–61% без примеси серной кислоты, содержащая оксиды азота;
- этиловый спирт концентрации 95–96%, ректификат;
- соляная кислота концентрации 24–25 %;
- вода — дистиллированная или конденсат;
- медь с содержанием основного вещества 99,9%.

Технологический процесс получения гремучей ртути состоит из следующих операций:

1. подготовка азотной кислоты;
2. получение раствора азотнокислой ртути в азотной кислоте;
3. получение сырой гремучей ртути;
4. промывка и очистка гремучей ртути;
5. сушка гремучей ртути;
6. сортировка гремучей ртути.

2.2.4.1. Производство гремучей ртути в стеклянной аппаратуре

Схема производства гремучей ртути в стеклянной аппаратуре представлена на рисунке 2.3 и состоит из следующих стадий.

1. Подготовка азотной кислоты концентрации 59–61%. Мерное количество товарной азотной кислоты с концентрацией 92–98% из емкости (13) добавляют к рассчитанному количеству воды в аппарат-смеситель (14). Аппарат (14) снабжен барботером (устройством для пропускания через слой жидкости пузырьков газа или пара) для перемешивания кислоты сжатым воздухом и змеевиком для подогрева кислоты в зимнее время.

2. Получение азотнокислого раствора азотнокислой ртути. Ртуть, поступающую со склада в стальном баллоне (2), фильтруют от механических примесей через фильтр (4) и развешивают на весах (6) порциями примерно по 500 г в картонные коробочки (16). Затем берут навески по ~ 5 г красной меди и по 4 мл ~ 25%-ной соляной кислоты. Навески ртути, меди и соляной кислоты загружают в конические стеклянные колбы с длинными горлом — «журавли» (рис. 2.4) (17). Колбы помещают в вытяжной шкаф (9), заливают в каждую по 4500 г 59–61%-ной азотной кислоты плотностью ~ 1,40 г/см³ из мерника (15) и выдерживают в водяном термостате при 35–45°C в течение 1,5–2 ч, закрыв кол-

бы стеклянными пластинками для предотвращения испарения оксидов азота. За время выдержки вся ртуть растворяется в азотной кислоте в результате реакции

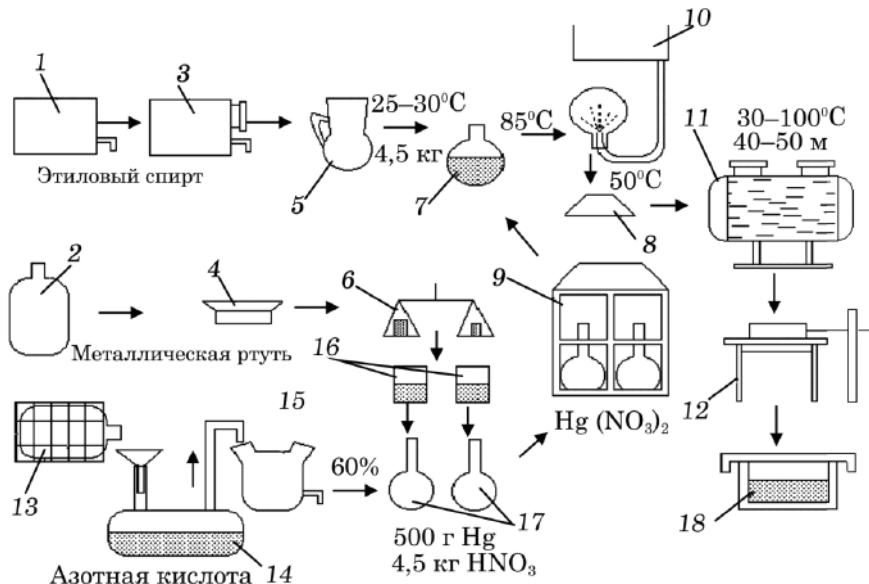
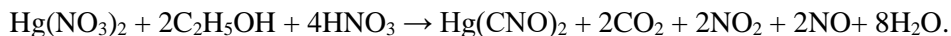


Рис. 2.3

Схема получения гремучей ртути в стеклянной аппаратуре:

1 — расходный бак этанола; 2 — металлический баллон со ртутью; 3 — мерник этанола; 4 — фильтр; 5 — мерный кувшин для спирта; 6 — весы; 7 — реактор; 8 — фильтр; 9 — вытяжной шкаф; 10 — мерник; 11 — вакуум-сушильный шкаф; 12 — сито; 13 — емкость с концентрированной азотной кислотой; 14 — реактор-разбавитель азотной кислоты; 15 — мерник азотной кислоты; 16 — лакированные картонные коробочки со ртутью; 17 — «журавли»; 18 — коробка с гремячей ртутью.

3. Получение гремучей ртути. Из расходного бака (1), снабженного змеевиком, подогретый до $\sim 30^{\circ}\text{C}$ 95–96%-ный спирт наливают в мерник (3). Из мерника (3) кувшином (5) спирт порциями около ~ 4500 г разливают по стеклянным реакторам (7), представляющим собой стеклянные сферические баллоны емкостью 70–80 л. Из «журавлей» (17) в реакторы (7) заливают раствор ртути азотнокислой. Операцию слива проводят по возможности быстро, чтобы не потерять растворенные в азотной кислоте оксиды азота. Горловины баллонов соединяют с вытяжной вентиляцией. Процесс получения гремучей ртути выражается суммарным уравнением



Реакцию условно можно разбить на четыре этапа. В течение первого периода (продолжительностью 10–20 мин) жидкость прозрачна, осадка еще нет, и температура постепенно поднимается от 25–30°C до 40–50°C, появляются первые пузырьки бесцветных газов. Второй период (продолжительностью 15–20 мин) характеризуется вначале слабым выделением белых паров, что наблюда-

ется при температуре 50–60°C (в течение 3–5 мин), а затем бурным выделением белых паров и образованием белых кристаллов гремучей ртути. Температура возрастает чрезвычайно быстро с 60°C до 82–85°C. Пузырьков газов становится все меньше и меньше. Реакция протекает бурно. Жидкость сильно кипит. Третий период (15–20 мин) характеризуется выделением бурых паров оксидов азота.



Рис. 2.4

Конические колбы для получения азотнокислой ртути [1]

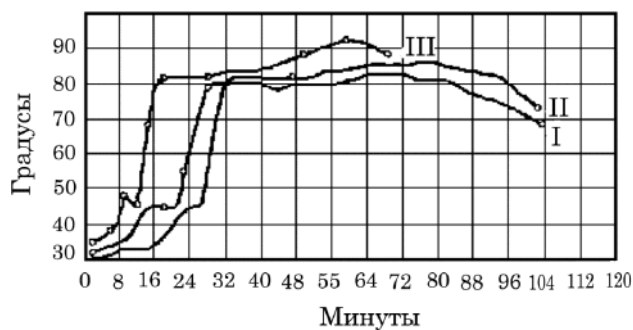


Рис. 2.5

Диаграмма температурного режима получения гремучей ртути:

I — «вялое» течение реакции; II — нормальное протекание реакции; III — реакция идет излишне бурно.

Третий период (15–20 мин) характеризуется выделением бурых паров оксидов азота. Температура несколько повышается на ~ 0,5–1°C, а затем начинает постепенно падать. В течение четвертого периода происходит постепенное падение температуры (рис. 2.5). В основном образовавшаяся гремучая ртуть к

моменту спада температуры до 60–65°C оседает на дно колбы, но некоторая ее часть в виде пены плавает на поверхности маточного раствора. Содержимое баллонов охлаждают до 50°C и суспензию сливают на вакуум-воронку (8), фильтруют и промывают водой из бака (10). Сырую гремучую ртуть помещают в мешки из хлопчатобумажной ткани по 6–9 кг и передают на хранение в погребки, где она хранится в эмалированных ваннах с дистиллированной водой.

При отклонении соотношения и концентрации реагентов от оптимальных значений реакция может протекать вяло (рис. 2.5, кривая I) или слишком бурно (рис. 2.5, кривая III). При вялом течении процесса гремучая ртуть будет содержать повышенное количество металлической ртути, при излишне бурной реакции процессы окисления идут настолько интенсивно, что вместо гремучей ртути может образоваться только щавелевокислая ртуть. Реакционное отделение получения гремучей ртути приведено на рисунке 2.6.



Рис. 2.6

Часть реакционного отделения получения гремучей ртути [1]

4. Сушка гремучей ртути. Перед сушкой гремучую ртуть обезвоживают спиртом до 5–10%-ной влажности, раскладывают по 300–500 г на латунные лакированные лотки и сушат в вакуум-шкафу (11) при температуре ~ 50°C и остаточном давлении не более 150 мм рт. ст. в течение 40–50 мин. Высушенную гремучую ртуть просеивают через шелковое сито (12), рассыпают по лакированным картонным коробкам (18) и относят в погребок хранения.

Утилизации маточника и газообразных продуктов получения гремучей ртути будут описаны в разделе 2.2.4.2 «Получение гремучей ртути в металлической аппаратуре».

2.2.4.2. Получение гремучей ртути в металлической аппаратуре

Получение гремучей ртути в металлической аппаратуре аналогично ее получению в стеклянной аппаратуре. Сами аппараты изготовлены из нержавеющей

ющей стали (отсюда название технологического процесса) (см. рис. 2.7). Недостатком технологического процесса получения гремучей ртути в стеклянной аппаратуре является низкая производительность (навеска ртути в один баллон не более 500 г) и то, что качество получаемой гремучей ртути колеблется от колбы к колбе. Технология же синтеза в металлической аппаратуре позволяет получать стабильное качество гремучей ртути, поскольку на одну загрузку используется 4 кг металлической ртути, что улучшает качество конечного продукта и условия труда, так как процесс полностью автоматизирован, осуществляется лишь контроль параметров.

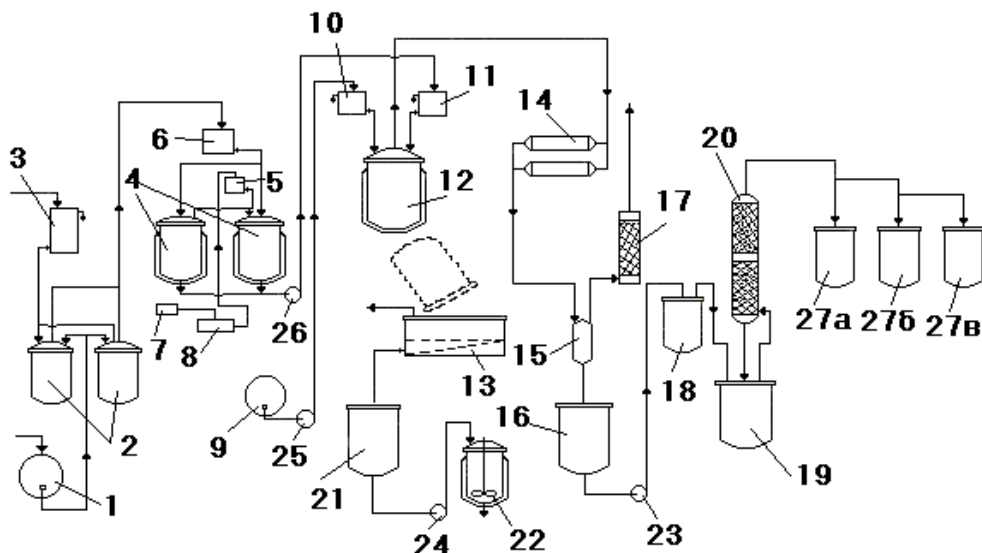


Рис. 2.7

Схема получения гремучей ртути в металлической аппаратуре:

1 — емкость с концентрированной HNO_3 ; 2 — два параллельно работающих аппарата приготовления разбавленной HNO_3 ; 3 — мерник для воды; 4 — аппараты приготовления раствора азотнокислой ртути; 5 — мерник металлической ртути; 6 — мерник азотной кислоты; 7 — емкость со ртутью; 8 — дозирующее устройство мерника металлической ртути; 9 — емкость со спиртом; 10 — мерник этилового спирта; 11 — мерник раствора азотнокислой ртути; 12 — реактор синтеза гремучей ртути; 13 — вакуум-воронка; 14 — холодильники; 15 — аппарат для отделения конденсата; 16 — сборник конденсата (содержит этиловый спирт, азотную кислоту, оксиды азота); 17 — скруббер; 18 — нейтрализаторы конденсата (сода, известь, натриевая щелочь); 19 — куб ректификационной колонны; 20 — ректификационная колонна; 21 — вакуум-сборник маточника; 22 — бак разложения гремучей ртути; 23–26 — насосы; 27 — сборники: (а) — низкикипящая фракция; б — этиловый спирт; в — высокикипящая фракция.

Для проведения одного синтеза требуется 4 кг металлической ртути, 35 кг 60%-ной азотной кислоты и 36 кг этилового спирта, а также 50 г меди и 60 г соляной кислоты. Все реагенты в сумме дают ~ 75 кг общей массы.

Технологический процесс в металлической аппаратуре осуществляют следующим образом.

1. **Получение раствора азотнокислой ртути.** Разбавленную ~60%-ную азотную кислоту готовят в двух параллельно работающих аппаратах (2) из концентрированной азотной кислоты, которая подается из хранилища (1), и сливаемой из мерника (3) воды. Раствор азотнокислой ртути готовят в обогреваемых рубашкой аппаратах (4), куда из мерника (6) сливается ~ 35 кг 60%-ной азотной кислоты и из мерника (5) ~ 4 кг профильтрованной металлической ртути.

2. **Синтез гремучей ртути.** В реактор (12) из мерника (10) сначала заливают ~ 36 кг этилового спирта, затем из мерника (11) раствор азотнокислой ртути. Каждый аппарат (12) (количество аппаратов определяется производительностью цеха) находится в отдельной железобетонной кабине. Реактор можно поднимать, опускать и поворачивать на 120°С для слива содержимого на вакуум-воронку (13). Во время синтеза реактор (12) плотно закрыт крышкой, через которую удаляются пары спирта, азотной кислоты и газообразные продукты реакции. Температурный режим реакции тот же, что и при производстве в стеклянной аппаратуре. При 60°С выделяются газообразные продукты реакции, которые отводятся и частично конденсируются в холодильниках-конденсаторах (14). Жидкая фракция поступает в аппарат (15) — отделитель конденсата. Несконденсированные газы проходят через скруббер (17), где орошаются водой и выбрасываются в атмосферу. Жидкий конденсат из аппарата (15) поступает в сборник конденсата (16). Конденсат представляет собой смесь этилового спирта, азотной кислоты, этилнитрата и этилнитрита, то есть веществ, кипящих ниже температуры реакции (85–90°С). Из сборника (16) конденсат перекачивают насосом (23) на очистку и ректификацию, после которой этиловый спирт возвращают в основной процесс.

После окончания синтеза гремучей ртути и слива реакционной массы на вакуум-воронку (13) реактор (12) промывают 2–3 раза горячей водой для удаления остатков гремучей ртути со стенок аппарата. Промывные воды сливают на вакуум-воронку (13). Затем аппаратчик осуществляет визуальный контроль полноты удаления продукта из реактора (12). Промытую гремучую ртуть с 30%-ной влажностью снимают с вакуум-воронки (13) и транспортируют в мешках в погребок хранения сырой гремучей ртути, где она хранится в эмалированных ваннах под слоем дистиллированной воды.

3. **Регенерация этилового спирта.** В нейтрализаторе (18) конденсат обрабатывают имеющимися в цеху щелочными агентами (например, содой, известью, едким натром) для нейтрализации азотной и азотистой кислот, а также их эфиров. Затем конденсат поступает в куб-нагреватель (19) ректификационной колонны (20). В результате ректификации конденсата получают три фракции — низки кипящую (с температурой кипения ниже 78°С), целевую (с температурой кипения 78°С) — это 96%-ный этиловый спирт, высококипящую (с температурой кипения выше 78°С). Этиловый спирт из приемника (27) периодически перекачивают в хранилище этилового спирта (9). Остальные фракции и кубовый остаток отправляют на уничтожение.

4. **Утилизация маточника.** Фильтрат и промывные воды после вакуум-воронки (13) собирают в сборнике маточника (21), откуда центробежным насо-

сом (24) закачивают в аппарат разложения маточника (22). В маточнике присутствует немного гремучей ртути, этиловый спирт, азотная кислота, побочные продукты. В аппарате (22) для разложения гремучей ртути применяют полисульфид натрия (Na_2S_x). Разложение проводят при перемешивании с пропуском пара через барботер. После разложения получают сульфид ртути (HgS), который оседает в виде черного осадка. Жидкую фазу откачивают и отправляют на очистку. Шлам (HgS) выгружают и отправляют на переработку на специализированные предприятия.

С одной операции получают: гремучей ртути — 4–5 кг, маточника — 32–33 кг, потери реакционной массы за счет испарения составляют около 40 кг.

В соответствии с нормативной документацией промышленность производит два сорта гремучей ртути: для применения в военных целях — первый сорт, а второй сорт — для применения в гражданских целях. Содержание фульмината ртути в гремучей ртути 1 сорта должно быть не менее 99%, 2 сорта — не менее 98%.

Отнесение к соответствующему сорту гремучей ртути, кроме того, производят по результатам анализа на нерастворимый остаток. Анализ осуществляют следующим образом: берут навеску гремучей ртути и растворяют в водном растворе аммиака. Нерастворимый остаток взвешивают. В зависимости от количества осадка производят отнесение к соответствующему сорту.

В нерастворенном остатке дополнительно определяют количество металлической ртути. Примеси стекла и песка в гремучей ртути не допускаются.

2.3. Неорганические и органические азиды

2.3.1. Общие сведения о неорганических азидах

К азидам относят соли азотистоводородной кислоты (HN_3) и ковалентные соединения, содержащие азидный фрагмент $-\text{N}_3$. *Азиды органические* — производные азотистоводородной кислоты HN_3 , в которой атом водорода замещен на органический радикал.

Неорганические азиды — это либо соли азотистоводородной кислоты HN_3 , либо соединения неионной природы, содержащие псевдогалогенную азидную группу $-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$.

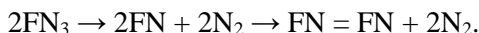
В зависимости от состава, строения и взрывчатых свойств неорганические азиды делятся на группы.

1. Нормальные азиды. Представляют собой простые соли металлов и ковалентные соединения, в которых все имеющиеся валентности связаны с азидогруппами. Их взрывчатые свойства зависят от ионности связи элемента с азидогруппой. Нормальными азидами являются, например, азиды натрия (NaN_3), свинца ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$), аммония ($\text{NH}_4(\text{N}_3)$), основной азид никеля ($(\text{OH})\text{NiN}_3$) и азид-хлорид свинца (ClPbN_3).

Основные азиды и азидогалогениды металлов относятся к *смешанным азидам*. Они часто имеют полимерное строение, как, например, основной азид никеля или азид-хлорид свинца. Среди смешанных азидов есть как взрывчатые, так и невзрывчатые вещества.

2. Галогеназиды (азиды галогенов). FN_3 , ClN_3 , BrN_3 , IN_3 относятся к группе ковалентных (молекулярных) азидов. Это чрезвычайно опасные, сильно токсичные взрывчатые вещества, медленно разлагающиеся, а также часто спонтанно взрывающиеся при обычных условиях. В соответствии с результатами квантово-химических расчетов (MP2/6-31G**) энергия связи Hal-N_3 убывает в ряду $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. В таком порядке и рассмотрим данный класс азидов.

Азид фтора имеет молекулярную массу 61,02 г/моль. FN_3 — зеленовато-желтый газ с $T_{\text{кип}} = -82^\circ\text{C}$. В твердом состоянии — зеленовато-желтое твердое вещество с $T_{\text{пл}} = -154^\circ\text{C}$, имеет расчетную энтальпию образования $\Delta H_f^\circ = 344,1$ кДж/моль. Из всех известных азидов (включая HN_3) азид фтора наиболее чувствителен к механическому и тепловому удару. Испарение FN_3 обычно вызывает взрыв. При разложении азида фтора происходит разрыв связи FN-N_2 :

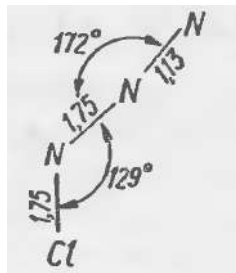


Азид фтора получают в соответствии с реакцией

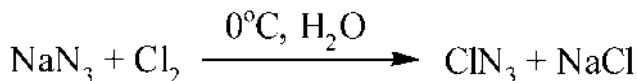


проводимой в газовой фазе в токе азота.

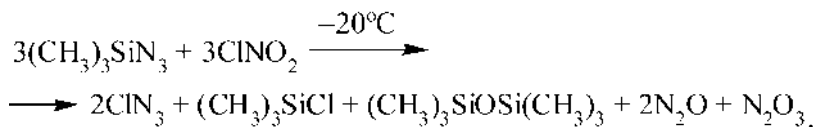
Азид хлора имеет молекулярную массу 77,48 г/моль. ClN_3 — бесцветный газ с $T_{\text{кип}} = -15^\circ\text{C}$. В твердом состоянии — желтое твердое вещество с $T_{\text{пл}} = -45^\circ\text{C}$ (по другим данным -100°C). В жидком состоянии вещество имеет желто-оранжевый цвет. Расчетная энтальпия образования газообразного азида хлора $\Delta H_f^\circ = 388,5$ кДж/моль. Азидная группа в азиде хлора нелинейна:



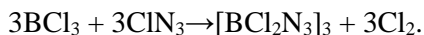
Смеси с инертными газами более устойчивы, чем свободный ClN_3 в любом агрегатном состоянии, но тоже могут взрываться. Азид хлора плохо растворяется в воде и хорошо в бутане, пентане, бензоле, метиловом и этиловом спирте, диэтиловом эфире, ацетоне, хлороформе, четыреххлористом углероде и сероуглероде. Растворы азида хлора в органических растворителях в темноте устойчивы в течение нескольких суток. Получают ClN_3 в воде по реакции



или без растворителя по схеме:



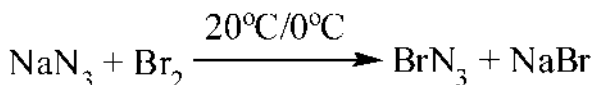
Газообразный азид хлора энергично взаимодействует с металлическим натрием, магнием и цинком. Азид хлора является источником получения взрывчатых элементарных азидных веществ, например содержащих бор:



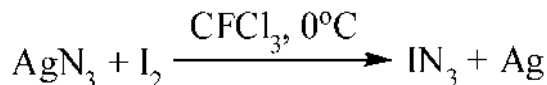
В водной среде, особенно при наличии OH^- -ионов, галогеназиды (ClN_3 , BrN_3 , IN_3) гидролизуются, например азид хлора:



Азид брома имеет молекулярную массу 121,94 г/моль. BrN_3 — едкая оранжевая жидкость с тошнотворным запахом и с $T_{\text{пл}} = -45^\circ\text{C}$. Азид брома чрезвычайно чувствителен к тепловому и механическому воздействию. BrN_3 взрывается при незначительном изменении внешнего давления $dP > 6,7$ Па (0,05 мм рт. ст.). Азид брома в любых соотношениях смешивается с диэтиловым эфиром, меньше растворяется в бензоле и лигроине. В темноте растворы BrN_3 в органических растворителях устойчивы в течение нескольких часов. Концентрированные растворы способны взрываться при взбалтывании. Жидкий азид брома имеет энтальпию образования $\Delta H_f^\circ = 427$ кДж/моль. Теплота взрыва $Q = 369,7$ кДж/кг, объем газообразных продуктов взрыва 367 дм³/кг, фугасность 230 см³/10 г. BrN_3 взрывается при смешении с фосфором, мышьяком, натрием и серебром. Получают азид брома по реакции



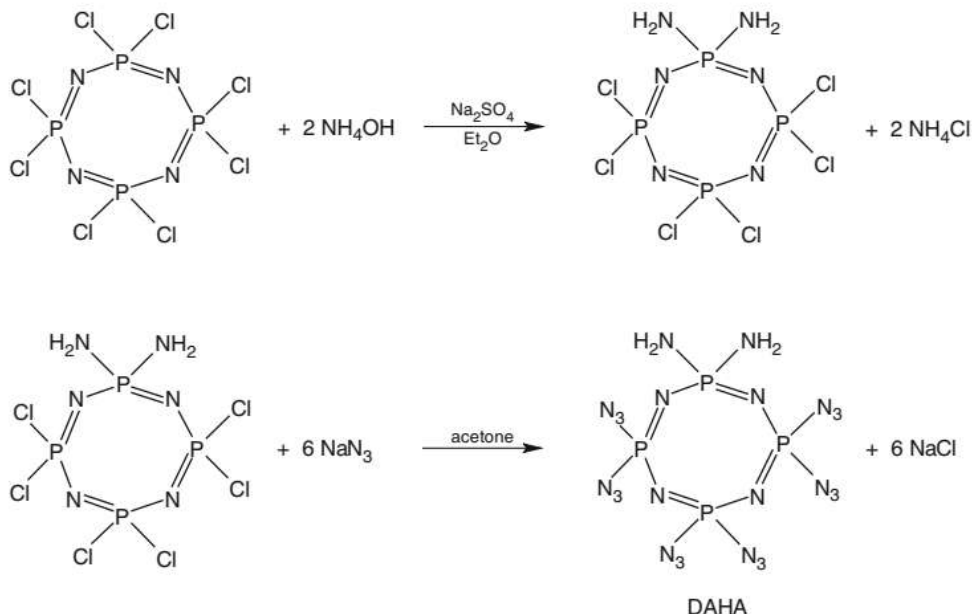
Азид йода имеет молекулярную массу 168,93 г/моль. В твердом состоянии желтоватое вещество с удушливым запахом, легко взрывается от малейшего воздействия. Азид йода растворяется в воде, бензоле, хлороформе, спирте, труднее в лигроине. При температуре выше 0°C растворы разлагаются. Твердый IN_3 имеет энтальпию образования $\Delta H_f^\circ = 435,3$ кДж/моль, теплоту взрыва 2390,2 кДж/кг, объем газообразных продуктов взрыва 265 дм³/кг, фугасность 140 см³/10 г. Получают азид йода по реакции



Практического применения как инициирующие взрывчатые вещества галогеназиды не имеют.

3. Гетероазиды. В гетероазидах азидная группа ковалентно связана с группировкой, состоящей, по крайней мере, из двух элементов. Такие соединения чувствительны к простым начальным импульсам. Примером служит *1,1-диамино-3,3,5,5,7,7-гексаазидоциклотетрафосфазен* (ДАГА). Получают ДАГА аминированием октахлорциклофосфазена аммиаком в эфире и последующей

реакцией 1,1-диамино-производных с азидом натрия в ацетоне по следующей схеме.

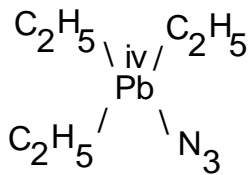


ДАГА представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в ацетоне с $T_{пл} = 73^\circ\text{C}$, с начальной температурой интенсивного разложения $T_{нир} = 230^\circ\text{C}$. Иницирующая способность ДАГА выше иницирующей способности азид свинца.

Вещество ДАГА предлагается авторами разработки для использования в современных средствах инициирования как малотоксичное ИВВ [6].

4. Азидные комплексы представляют собой координационные соединения, в которых азидные ионы присутствуют в качестве лигандов во внутренней сфере. Примером азидного комплекса является пентаамминазидокобальт (III) хлорид. В зависимости от состава они могут быть иницирующими, бризантными ВВ или не обладать этими свойствами.

5. Металлоорганические азиды. В таких азиды сочетаются связи металла с углеродом и ионом азид. Это, например, триэтилазид свинца:

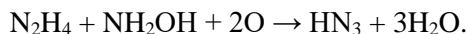


Большинство из металлоорганических азидов не имеют взрывчатых свойств.

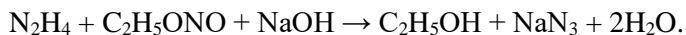
2.3.2. Методы получения азотистоводородной кислоты и ее солей. Строение азотистоводородной кислоты

Для получения азотистоводородной кислоты предложен ряд способов:

1. Синтезы, основанные на окислении гидразина (см. выше) или его смеси с гидроксиламином (NH_2OH), различными неорганическими окислителями (HNO_2 , HNO_3 , H_2O_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^-):

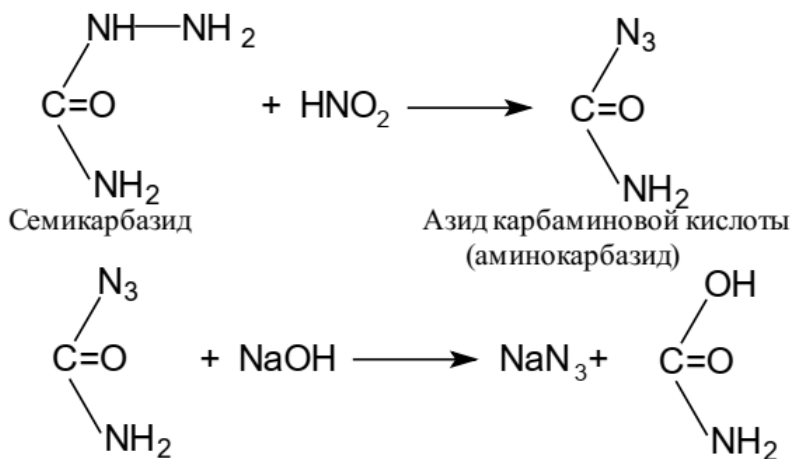


2. Окисление гидразина алкилнитритами в щелочной среде:



В настоящее время эта реакция лежит в основе промышленного способа получения азида натрия.

3. Получение азида натрия в результате щелочного гидролиза азидов органических кислот. Профессором Л. И. Багалом наиболее подробно изучена реакция с семикарбазидом. В свое время этот способ синтеза рассматривался как альтернатива существовавшим промышленным методам получения азида натрия (получил название метода ЛТИ — Ленинградского технологического института). Реакция данного синтеза приведена ниже:



4. Получение азидов методом окисления амидов щелочных металлов. Так, амид натрия реагирует при нагревании с семиоксидом (закисью) азота, нитрат калия или аммония — с амидом калия в жидком аммиаке при нагревании в запаянной трубке:



промышленный способ получения азида натрия:



Выбор промышленного способа производства азидата натрия в той или иной стране зависит от структуры химической промышленности и соотношения цен на сырье.

Молекула азотистоводородной кислоты имеет угол связи H- α -N- β -N 114° (рис. 2.8), расстояния α -N- β -N и β -N- γ -N линейной N-N-N-группы, в противоположность азид-иону и азидному радикалу, неодинаковы.

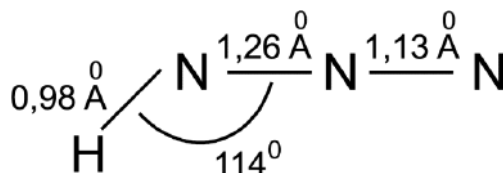


Рис. 2.8

Молекула азотистоводородной кислоты

Таким образом, связь N(1)-N(2) близка к двойной (в азотсоединениях длина связи --N=N составляет 1,23–1,26 Å), а связь N(2)-N(3) близка к тройной связи $\text{N} \equiv \text{N}$ в молекулах N_2 и N_2O (1,13 Å). На основании приведенных данных строение азотистоводородной кислоты можно представить как резонансный гибрид структур А и Б (рис. 2.9).

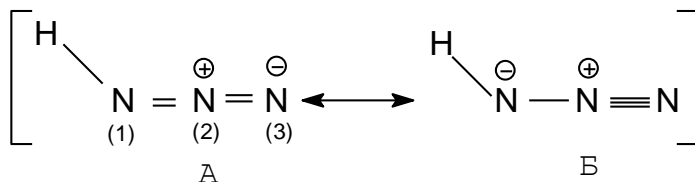
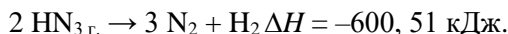


Рис. 2.9

Строение молекулы азотистоводородной кислоты

2.3.3. Свойства азотистоводородной кислоты

100%-ная азотистоводородная кислота представляет собой бесцветную жидкость ($\rho = 1,126 \text{ г/см}^3$), которая кипит при $+35,7^\circ\text{C}$ и замерзает при -80°C . При контакте с нагретыми предметами или ударе разлагается со взрывом:

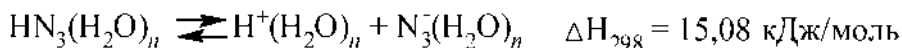


Скорость детонации азотистоводородной кислоты точно не известна. По одним источникам, она находится в пределах 7000–7500 м/с, по другим — 8100 м/с. HN_3 чрезвычайно чувствительна к механическим воздействиям. Кроме того, HN_3 сорбируется стеклом, что также вносит определенные трудности в работу, так как адсорбированные пары азотистоводородной кислоты склонны к самопроизвольной детонации.

Энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = 300,25 \text{ кДж/моль}$ для газообразной и $\Delta H_f^\circ = 269,71 \text{ кДж/моль}$ для жидкой HN_3 .

Азотистоводородная кислота растворяется в воде и многих органических растворителях. При перегонке водных растворов азотистоводородной кислоты

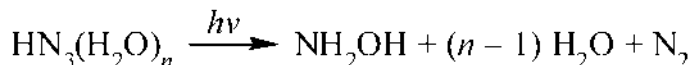
получают фракцию с высоким содержанием HN_3 , а вначале даже газообразную HN_3 , но в интервале 90–100°C отгоняется фракция, содержащая 27% HN_3 . Полученная после многократной перегонки 91%-ная HN_3 имеет температуру кипения $T_{\text{кип}} = 45^\circ\text{C}$. Разбавленные растворы азотистоводородной кислоты (~ 3%) устойчивы, а в большей концентрации могут детонировать. Степень диссоциации HN_3 (0,1 н, 20°C) составляет около 1%, а константа диссоциации равна $1,2 \cdot 10^{-5}$ (20°C). Энтальпия образования водных растворов HN_3 составляет $\Delta H_f^\circ = 259,49$ кДж/моль (для недиссоциированной формы) и $\Delta H_f^\circ = 274,57$ кДж/моль (для диссоциированной формы), откуда энтальпия диссоциации составляет 15,08 кДж/моль:



По другим данным, энтальпия диссоциации HN_3 равна 24,73 кДж/моль. Теплота нейтрализации HN_3 раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ составляет 41,9 кДж/моль.

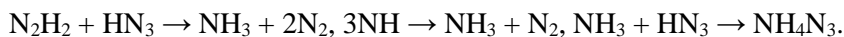
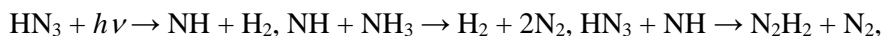
На практике широкое применение наряду с водными растворами нашли эфирные и бензольные растворы азотистоводородной кислоты.

Ультрафиолетовое (УФ) облучение в присутствии серной кислоты вызывает распад водных растворов HN_3 :



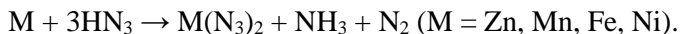
В отсутствие серной кислоты основным продуктом фотолиза является аммиак.

Термическое и фотохимическое медленное разложение 100%-ной HN_3 происходит по реакции первого порядка и сопровождается образованием одних и тех же промежуточных продуктов. При облучении ультрафиолетовым светом происходят реакции

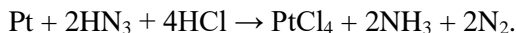


Существование имида NH в качестве промежуточного продукта в реакции разложения азотистоводородной кислоты доказано спектральным методом.

Гидратированный азид-ион проявляет слабые нуклеофильные свойства по отношению к протону и ряду ионов тяжелых металлов. Водные растворы HN_3 окисляют некоторые металлы:



В продуктах реакции содержится также гидразин. Смесь соляной кислоты с водным раствором HN_3 ведет себя аналогично царской водке и растворяет золото и платину:



Азотистоводородная кислота восстанавливает перманганат калия (KMnO_4), причем в зависимости от концентрационных соотношений образуются соединения Mn (IV) или Mn (II).

Азотистоводородная кислота чрезвычайно токсична. HN_3 и азид-ион образуют прочные комплексы с ионами Fe (II), Fe (III), Cu (II), Co (II), Mn (II), входящими в состав важнейших белков, ферментов и витаминов. В результате, например, гемоглобин теряет способность переносить кислород, нарушаются процессы тканевого обмена веществ. То есть HN_3 является ядом крови. При вдыхании паров HN_3 и попадании в организм ее солей наступает спазм сосудов головного мозга. Работать с HN_3 и азидами следует только под тягой, а при наступившем отравлении принимать следующие меры: вынести пострадавшего на свежий воздух, давать молоко или небольшое количество этилового спирта.

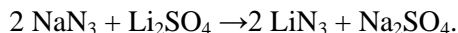
2.3.4. Азиды щелочных и щелочноземельных металлов

2.3.4.1. Общие сведения

Азиды щелочных и тяжелых щелочноземельных металлов представляют собой ионные вещества. Они химически устойчивы, разлагаются только при повышенных температурах. Большая часть этих азидов малочувствительна к механическим воздействиям и не имеет взрывчатых свойств. Азид лития и некоторые азиды щелочноземельных металлов способны детонировать, при этом они распадаются до нитридов. Азиды растворимы в полярных растворителях и нерастворимы в неполярных растворителях. Строение кристаллической решетки ионных азидов аналогично строению соответствующих хлоридов. Эти азиды нашли применение в качестве фототермографических материалов, генераторов азота, участвуют в получении синтетических полимеров, в реакциях катализа, в органическом и неорганическом синтезе, их можно использовать для получения особо чистых металлов.

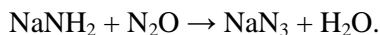
Азид лития (LiN_3) имеет молекулярную массу 48,96 г/моль. Представляет собой белое кристаллическое вещество. Азид лития наиболее чувствителен к механическим воздействиям из азидов элементов 1-й группы. Взрывается с вероятностью 50% от удара груза массой 2 кг, падающего с высоты 108 см. Азид лития гигроскопичен, растворяется в воде (в 100 г воды при 16°C растворяется 66,41 г азид лития), гидразине, спирте, нерастворим в абсолютном эфире. Разлагается со взрывом при медленном нагревании до 298°C. Температура вспышки (при пятисекундной задержке) $T_{\text{всп}} = -145^\circ\text{C}$. Энергия кристаллической решетки 812,86 кДж/моль. Энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = 10,8$ кДж/моль. Энтальпия реакции разложения до металла 10,2 кДж/моль, до нитрида — 78,77 кДж/моль. Скорость детонации при максимальной плотности 990 м/с.

Азид лития образуется в водно-спиртовом растворе:

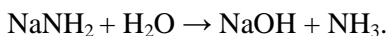


Азид натрия (NaN_3) имеет молекулярную массу 65,02 г/моль. Представляет собой белое кристаллическое вещество. Азид натрия известен в двух аллотропических модификациях (α и β). При температуре выше +18°C моноклинный α -азид натрия переходит в устойчивый ромбоэдрический β - NaN_3 , плотность монокристаллов которого составляет 1,846 г/см³. Азид натрия хорошо растворим в воде (в 100 г воды при 17°C растворяется 41,7 г азид натрия), жидком аммиаке, труднее в этанолаmine, формамиде, метаноле; практически

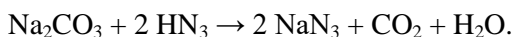
нерастворим в спирте, эфире, ацетоне, тетрагидрофуране, толуоле, хлороформе, метилацетате. Кислотами разрушается с выделением HN_3 . Энтальпия образования азида натрия $\Delta H_f^\circ = 21,25$ кДж/моль. Энергия кристаллической решетки 733,25 кДж/моль. Температура плавления 275°C. Азид натрия нечувствителен к удару и трению. При осторожном нагревании выше 330°C взрывается. Ядовит. Азид натрия является основой газообразующей смеси в подушках безопасности автомобилей. Как самый доступный азид используется для получения других азидов, поэтому в достаточном количестве азид натрия производится промышленностью, где его получают из амида натрия и гемииоксида азота:



Образовавшаяся вода гидролизует амид натрия:

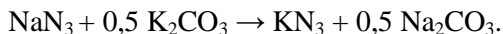


Кроме промышленных, существует ряд лабораторных способов получения азида натрия, например по реакции карбоната натрия с избытком HN_3 :

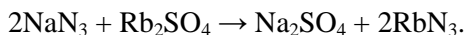


Более подробная технология производства азида натрия будет изложена ниже.

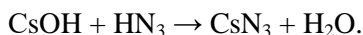
Азид калия (KN_3) имеет молекулярную массу 81,12 г/моль. Представляет собой белое кристаллическое вещество. Азид калия легко растворим в воде, нерастворим в этаноле и ацетоне. Плотность монокристаллов KN_3 $\rho = 2,05$ г/см³. Азид калия не гигроскопичен. Энергия кристаллической решетки равна 657,83 кДж/моль. Энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = -1,38$ кДж/моль. Получают азид калия по реакции



Азид рубидия (RbN_3) имеет молекулярную массу 127,5 г/моль. Представляет собой светло-желтое кристаллическое вещество, которое растворяется в воде и плохо растворяется в спирте. RbN_3 слабогигроскопичен. Температура плавления RbN_3 $T_{пл} = 317^\circ\text{C}$. Энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = -0,29$ кДж/моль. Чувствительность к удару — на уровне тротила. Энергия кристаллической решетки 636,88 кДж/моль. Образуется по реакции

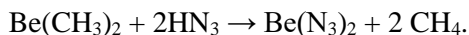


Азид цезия (CsN_3) имеет молекулярную массу 127,5 г/моль. Представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. CsN_3 растворим в воде, плохо растворим в спирте, гигроскопичен. Имеет полиморфный переход при 151°C. Температура плавления азида цезия $T_{пл} = 326^\circ\text{C}$. Энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = -9,92$ кДж/моль. Энергия кристаллической решетки 611,74 кДж/моль. От удара не взрывается. Получают по реакции

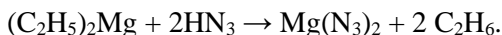


Азид бериллия ($[\text{Be}(\text{N}_3)_2]_n$) имеет молекулярную массу 93,07 г/моль. Бесцветный, растворимый в воде и тетрагидрофуране взрывоопасный полимер.

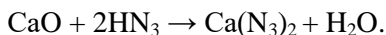
Нерастворим в эфире. Азид бериллия является ковалентным соединением, легко гидролизуется водой. Был получен по реакции



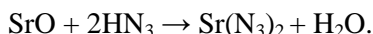
Азид магния ($\text{Mg}(\text{N}_3)_2$) имеет молекулярную массу 108,37 г/моль. Белая соль, хорошо растворимая в воде, нерастворимая в эфире, тетрагидрофуране и гидразине. Гидролизуется водой до основного азидата, не чувствительна к удару. Получают азид магния по следующей реакции:



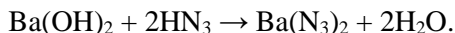
Азид кальция ($\text{Ca}(\text{N}_3)_2$) имеет молекулярную массу 124,13 г/моль. Белая, расплывающаяся на воздухе соль, растворимая в воде, практически нерастворимая в спирте, ацетоне, эфире. Температура начала разложения 110°C , выше 160°C происходит взрыв. Азид кальция чувствителен к удару. Энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = 46,17$ кДж/моль. Теплота взрыва 2676,25 кДж/моль. Скорость детонации при максимальной плотности составляет 770 м/с. Получают азид кальция по реакции



Азид стронция ($\text{Sr}(\text{N}_3)_2$) имеет молекулярную массу 171,68 г/моль. Белая гигроскопичная соль, растворимая в воде и практически нерастворимая в спирте и ацетоне. При ударе не взрывается. При нагревании выше 194°C взрывается. Энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = 7,2$ кДж/моль. Температура вспышки (при пятисекундной задержке) $T_{\text{всп}} = 169^\circ\text{C}$. Теплота взрыва 1244,9 кДж/кг. Энергия кристаллической решетки 2069,02 кДж/моль. Энтальпия реакции разложения до металла 7,12 кДж/моль, до нитрида — 187,43 кДж/моль. Получают азид стронция по реакции



Азид бария ($\text{Ba}(\text{N}_3)_2$) имеет молекулярную массу 243,43 г/моль. Белое кристаллическое вещество, растворимое в воде, нерастворимое в спирте, ацетоне, эфире. Температура плавления $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ $T_{\text{пл}} = 150^\circ\text{C}$. Плотность монокристаллов $\rho = 2,94$ г/см³. Энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = -22,27$ кДж/моль. Энтальпия реакции разложения азидата бария до нитрида составляет 98,88 кДж/моль. Азид бария взрывается при нагревании и ударе. Вероятность взрыва при ударе груза массой 10 кг, падающего с высоты 10 см, составляет 50%. Получают азид бария по реакции



2.3.4.2. Промышленные способы получения азидата натрия

2.3.4.2.1. Производство азидата натрия из семиоксида (закиси) азота и амида натрия

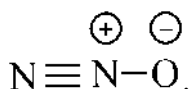
Производство азидата натрия из *семиоксида (закиси) азота* и *амида натрия* — наиболее старый способ из используемых в настоящее время промышленных методов. Получение азидата натрия по данной технологии широко

распространено во всем мире, поскольку в ней используются доступные и относительно недорогие исходные вещества, а качество и цена получаемого NaN_3 удовлетворяют потребителей. Производство азиды натрия состоит из ряда основных стадий:

1. получения семиоксида (закиси) азота;
2. синтеза амида натрия;
3. производства азиды натрия.

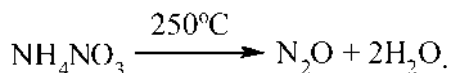
Рассмотрим все три стадии получения азиды натрия указанным способом.

1. Необходимый для производства азиды натрия *семиоксид азота (гемооксид азота, оксид диазота, оксид азота (I), закись азота, N_2O)* является N-оксидом и имеет структурную формулу

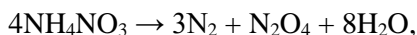


Закись азота — бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом, хорошо растворимый в холодной воде (в 100 объемах воды при 0°C растворяется 130,5 объемов закиси азота) и этиловом спирте. Смесь закиси азота с воздухом употребляется для общего наркоза в медицинской практике. Продолжительное вдыхание закиси азота приводит к летальному исходу. При температуре выше 500°C закись азота разлагается на элементы. Является окислителем, с горючими газами и парами образует взрывоопасные смеси. Восстанавливается серной кислотой до N_2 , солями Sn^{2+} — до NH_2OH , солями титана — до NH_3 .

В производственных условиях закись азота получают при окислении аммиака при $200\text{--}300^\circ\text{C}$ на марганцевом катализаторе или периодическим способом при термическом разложении нитрата аммония:



При температуре выше 250°C и каталитических добавках (стекло, графит) могут протекать побочные процессы образования оксидов азота:



Сырой газ закиси азота, полученный при температуре $250\text{--}280^\circ\text{C}$ в результате разложения нитрата аммония, направляют в холодильник. В холодильнике конденсируются пары воды и частично растворенные в ней оксиды азота и азотная кислота, затем закись азота перенаправляют в промывные башни, где она очищается от других оксидов азота орошением 8–35%-ным раствором щелочи. Кислород удаляют из газовой смеси промывкой в колоннах потока закиси азота раствором сернистого закисного железа. Очищенная закись азота поступает в газгольдер. При нормальной работе установки получаемый газ

содержит 80% N_2O , 18% NH_3 , 2% других газов, основными из которых являются N_2 и NO .

2. Второй промежуточный полуфабрикат азиды натрия *амид натрия* $NaNH_2$ представляет собой твердое кристаллическое вещество белого цвета. Плотность монокристалла $\rho = 1,39 \text{ г/см}^3$. Температура плавления амида натрия $T_{пл} = 210^\circ\text{C}$. Температура начала возгонки $T_{взг} = 400^\circ\text{C}$. Температура начала разложения $T_{рз} = 500^\circ\text{C}$. Технический продукт имеет зеленовато-серый цвет, что объясняется наличием примеси металлического натрия. Амид натрия — очень реакционноспособный продукт. Реагирует с железом, стеклом, фарфором. Не вступает в реакцию с никелем, что используется в процессе производства.

Кроме всего прочего, амид натрия используется для получения цианистого натрия, нашедшего применение в золотодобывающей промышленности, в органическом синтезе.

Амид натрия получают реакцией металлического натрия с аммиаком:



Натрий представляет собой серебристо-белый металл, плавящийся при 97°C . Он легко окисляется кислородом, энергично реагирует с водой. Металлический натрий, необходимый для получения амида натрия, должен быть высокой степени чистоты (99,9%). Для предотвращения окисления кислородом воздуха и контакта с атмосферной влагой натрий перевозится и хранится в металлических баллонах, заполненных трансформаторным маслом.

Амид натрия получают периодическим способом в никелевых полированных аппаратах при температуре $340\text{--}350^\circ\text{C}$, пропуская аммиак сквозь слой жидкого натрия. При этом жидкий аммиак, содержащий не более 1% влаги, поступает на производство в металлических баллонах под давлением. Контроль за ходом реакции осуществляют по полноте поглощения аммиака. Время реакции на первой операции составляет 18–27 ч. При повторных синтезах 12–14 ч.

3. Получение азиды натрия (данный способ получения азиды натрия получил название метода Й. Вислиценуса) осуществляют, как сказано выше, путем взаимодействия амида натрия с закисью азота по схеме:



Аппарат получения азиды натрия представляет собой цилиндр из нержавеющей стали, расположенный горизонтально. Он смонтирован на мощном перемешивающем устройстве, так как жидкий $NaNH_2$ контактирует с газом (N_2O) и для прохождения реакции требуется интенсивное перемешивание. Перед началом реакции азидный аппарат промывают от продуктов, оставшихся от предыдущей реакции, просушивают, продувают аммиаком, чтобы убрать из аппарата воздух, нагревают электрическим током до 210°C и загружают по обогреваемому трубопроводу жидкий амид натрия. Затем осуществляют подачу в аппарат сухого гемииоксида азота из газгольдера. Реакцию проводят при температуре не ниже 220°C . Контроль над реакцией осуществляют по поглощению

N_2O и выделению NH_3 . В конце реакции содержание аммиака на выходе падает до 2–8%. Продолжительность реакции составляет 20–24 ч. По окончании процесса реакционная смесь содержит азид натрия, частично не вступивший в реакцию NaNH_2 , остатки закиси азота и щелочь. Для выделения целевого продукта пользуются малой растворимостью азидата натрия в концентрированных растворах NaOH 52–58%.

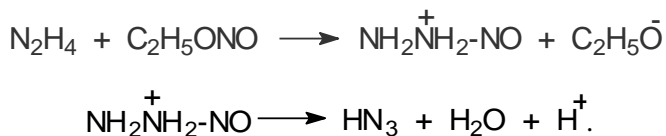
Операцию выделения NaN_3 осуществляют следующим образом. Температуру в реакторе понижают до 100°C и из напорного бака впрыскивают воду в таком количестве, чтобы вся реакционная масса растворилась. Полученный раствор сливают в выпарной аппарат, где удаляют избыток воды с таким расчетом, чтобы концентрация щелочи в кубе достигла 52–58%. После охлаждения суспензия азидата натрия поступает на вакуум-воронку. Отфильтрованный азид натрия содержит щелочь, которую частично удаляют промывкой небольшим количеством холодной воды. Промытый NaN_3 снимают с фильтра и отправляют на сушку. Полученный таким образом товарный азид натрия содержит 92–98% чистого вещества и примесь NaOH (2–8%), NaHCO_3 или Na_2CO_3 , которые образуются при взаимодействии щелочи с диоксидом углерода на воздухе.

2.3.4.2.2. Получение азидата натрия из гидразина и этилнитрита

В основе заводского метода синтеза азидата натрия, осуществляемого в России, лежит реакция окисления гидразина этилнитритом в щелочной среде:



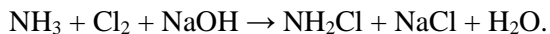
Вероятный механизм реакции состоит в нуклеофильном замещении молекулой гидразина нитрозогруппы в алкилнитрите. В результате образующийся нестабильный нитрозогидразин дегидратируется с образованием азотистоводородной кислоты:



Эту реакцию получения азидата натрия впервые описал немецкий химик Ф. Тиле в 1908 г. Долгие годы она не имела практического применения из-за дороговизны сырья, особенно гидразина. Однако при разработке ракетных топлив для первых межконтинентальных баллистических ракет потребность в гидразине резко возросла. В ракетных топливах гидразин и несимметричный диметилгидразин являлись основными горючими. Технология синтеза гидразина была усовершенствована, выход при производстве гидразина был доведен до 80%, в результате чего стоимость его резко упала. Метод Ф. Тиле стал конкурентоспособным, и появилась возможность получения азидата натрия из гидразингидрата.

Гидразин в промышленности в настоящее время в основном получают двумя способами: из аммиака (метод Ф. Рашига) и из карбамида. По способу

Ф. Рашига вначале окисляют аммиак гипохлоритом натрия (NaOCl), синтезируемым из хлора и едкого натра, до хлорамина:

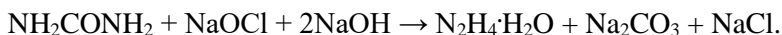


Затем хлорамин реагирует со второй молекулой аммиака, давая гидразингидрат:



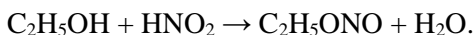
Реакцию проводят в водной среде. Для предотвращения разложения гидразина к водному раствору аммиака добавляют 0,1% мездрового (столярного) клея. Полученный разбавленный раствор гидразина затем концентрируют ректификацией до гидразингидрата, содержащего 64% гидразина.

Карбамидный способ производства гидразина основан на окислении карбамида гипохлоритом натрия в присутствии стехиометрического количества едкого натра по схеме:



Стоимость гидразина по карбамидному способу выше, чем при получении аммиачным методом.

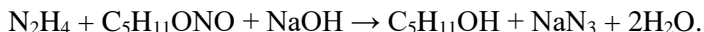
Технология получения азида натрия из гидразина и этилнитрита заключается в следующем. В реактор (5), снабженный механической мешалкой, рубашкой и обратным холодильником, из мерника (3) заливают спирт, из мерника (4) — гидразингидрат (рис. 2.10). Затем, при перемешивании вносят необходимое количество едкого натра, после чего реактор нагревают до 40°C и при перемешивании дозируют этилнитрит, взятый в избытке. Этилнитрит, имеющий температуру кипения 17°C , получают в реакторе (3) при взаимодействии водного раствора нитрита натрия, подкисленного серной кислотой, с этиловым спиртом по реакции



Температура реакции 50°C .

После окончания дозировки этилнитрита реакционную массу выдерживают в течение часа, затем охлаждают до комнатной температуры. Выпавший азид натрия отфильтровывают, промывают спиртом и отправляют на сушку. Маточник возвращают в реактор (5) для получения следующей порции продукта. Выход азида натрия достигает 85%. Метод технологичен, экономичен, удобен и достаточно безопасен. Его единственный недостаток — применение легколетучего низкокипящего этилнитрита.

В 1908 г. швейцарский химик А. Штоле попытался заменить этилнитрит на высококипящий амилнитрит:



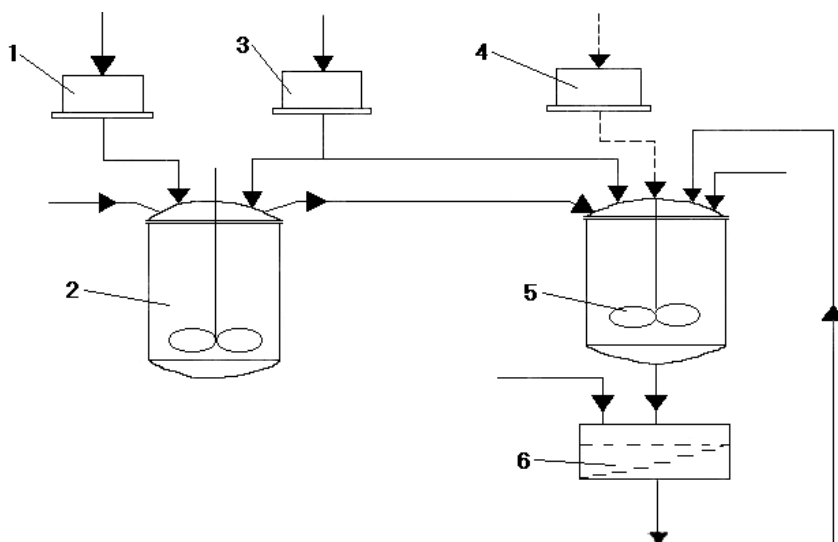


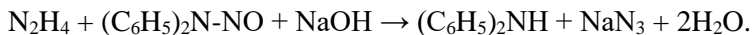
Рис. 2.10

Принципиальная схема получения азидата натрия из гидразина:

1 — мерник серной кислоты; 2 — реактор получения этилнитрита; 3 — мерник этилового спирта; 4 — мерник гидразингидрата; 5 — реактор синтеза азидата натрия; 6 — вакуум-воронка.

Проверка технологии Штоле доказала выгодность использования аминитрита, имеющего температуру кипения выше 100°C, при полном сохранении существующей технологии. Тем не менее, этот способ не нашел применения, так как амиловый спирт гораздо дороже, чем этиловый спирт. Технология является резервной и в настоящее время в России законсервирована.

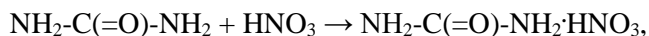
Существует еще одна модификация данной технологии — способ А. Штаудингера, предложившего в 1913 г. использовать в качестве нитрозирующего агента вторичные нитрозоамины:

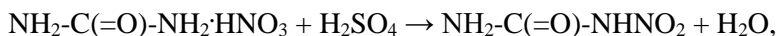


По методу Штаудингера получаются те же выходы, что и в предыдущих технологиях — до 90%. Однако метод Штаудингера не имеет перспективы, поскольку в нем используются чрезвычайно токсичные нитрозоамины.

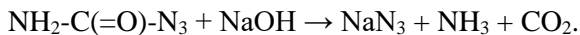
Степень чистоты целевого продукта в перечисленных технологиях достигает 94%, а в качестве примеси присутствует гидроксид натрия и карбонат натрия, то есть те же вещества, что и в методе Вислиценуса.

К резервным методам получения азидата натрия следует отнести разработанную в 1930 г. в Ленинградском технологическом институте (ЛТИ) полузаводскую технологию синтеза на базе семикарбазида. В методе ЛТИ в качестве исходного продукта было заложено использование мочевины, которую нитровали азотной кислотой до нитромочевины с последующим восстановлением до семикарбазида:





Семикарбазид можно рассматривать как производное гидразина, которое при диазотировании нитритом натрия дает аминокарбазид, гидролизующийся щелочью с образованием азиды натрия:



Эта последовательность реакций была известна давно, еще в XIX в. Новизна метода заключалась в превращении нитромочевины в семикарбазид электровосстановлением, более технологичным, чем восстановление цинком. В качестве электродов было предложено использовать свинец в среде 20%-ной серной кислоты. Полученный семикарбазид в кислой среде реагировал с нитритом натрия, давая после гидролиза NaN_3 с выходом 50%. Промышленного применения данная технология не нашла из-за малой доступности мочевины в то время, и NaN_3 продолжали получать по методу Вислиценуса, а позднее — исходя из гидразина. Теперь же мочевины доступна и технология ЛТИ может быть восстановлена при необходимости.

2.3.5. Азиды тяжелых металлов

2.3.5.1. Общие сведения

В настоящее время под «тяжелыми металлами» понимаются те металлы, которые загрязняют элементы человеческой биосферы (почву, воду). Список тяжелых металлов может быть сформирован в зависимости от различных свойств металлов и их признаков. К ним относят:

- 1) атомный вес. Исходя из данного критерия, к названным принадлежат более 40 элементов с атомной массой, превышающей 50 а.е.м. (г/моль);
- 2) плотность. Исходя из этого критерия, тяжелыми считаются те металлы, у которых плотность равна или превосходит плотность железа;
- 3) биологическая токсичность объединяет тяжелые металлы, негативно влияющие на жизнедеятельность человека и живых организмов. В их списке порядка 20 элементов;
- 4) влияние на организм человека. Большинство названных веществ оказывают негативное воздействие на все живые организмы. Ввиду значительной атомной массы, они плохо транспортируются и накапливаются в тканях человека, вызывая различные заболевания. Так, для человеческого организма, как было указано в первой главе, кадмий, ртуть и свинец признаны самыми опасными из технических тяжелых металлов.

Список токсичных элементов группируется по степени опасности по правилам Мертца, известным около 100 лет [6]. Согласно им наиболее токсичные металлы имеют наименьший диапазон экспозиции:

- 1) кадмий, ртуть, таллий, свинец, мышьяк (группа самых опасных металлических ядов, превышение допустимых норм которых способно привести к серьезным психо-физиологическим нарушениям и даже к летальному исходу);

2) кобальт, хром, молибден, никель, сурьма, скандий, цинк;

3) барий, марганец, стронций, ванадий, вольфрам.

Несмотря на такое большое количество тяжелых металлов, существует всего пять иницирующих взрывчатых веществ, которые относятся к азидам тяжелых металлов: азид кадмия, азид меди, азид свинца, азид серебра (серебро относится к тяжелым металлам вследствие своей высокой плотности ($\rho = 10,5 \text{ г/см}^3$) и своего атомного веса ($107,9 \text{ г/моль}$)) и азид таллия. Существуют и другие азиды тяжелых металлов (таблица 2.1), которые не нашли практического применения.

Таблица 2.1

Физические и химические свойства некоторых азидов тяжелых металлов [3]

Тип азиды	Плотность, г/см^3	ΔH_f° , кДж/моль	Цвет	Свойства
Азид кобальта $\text{Co}(\text{N}_3)_2$	—	—	Красновато-бурый	Образует гидраты, гигроскопичен, растворим в воде, в которой он медленно гидролизуется
Азид никеля $\text{Ni}(\text{N}_3)_2$	—	—	Зеленый	Гигроскопичен, растворим в воде
Азид (II) ртути $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$	—	592,5	Белый	Слаборастворим в воде, светочувствителен, очень токсичен
Азид ртути $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$	—	—	От светло желтого до цвета лимона	Слаборастворим в воде, светочувствителен (но менее, чем $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$), очень токсичен
Азид цинка $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$	—	—	Белый	Гигроскопичен, слаборастворим в воде
Азид таллия TlN_3	5,74	234	Палевый (бледно желтый)	Слаборастворим в воде, очень токсичен

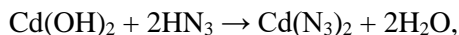
Вследствие исключительной важности азид свинца будет рассмотрен подробно и отдельно ниже. Сейчас же кратко остановимся на четырех других азидсах.

Азид кадмия ($\text{Cd}(\text{N}_3)_2$) имеет молекулярную массу 196,46 г/моль. $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ — белое кристаллическое вещество, которое растворяется и гидролизуется водой. Азид кадмия гигроскопичен. Плотность монокристаллов $\rho = 3,24 \text{ г/см}^3$. Энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = 445 \text{ кДж/моль}$. Теплота взрыва азида кадмия по различным оценкам находится в пределах $Q = (2336–2616) \text{ кДж/кг}$, температура плавления $T_{пл} = 291^\circ\text{C}$ (с разложением), температура вспышки при пятисекундной задержке $T_{всп} = 360^\circ\text{C}$. Скорость детонации азида кадмия 3760 м/с при плотности $\rho_0 = 2,0 \text{ г/см}^3$. Изменение скорости детонации (в м/с) азид свинца при увеличении плотности заряда описывается уравнением

$$D_p = D_0 - 360(\rho - \rho_0).$$

Иницирующая способность азида кадмия больше, чем азид свинца.

Получают азид кадмия при взаимодействии гидроксида или карбоната кадмия с избытком HN_3 :



Содержание $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$ в продукте $\sim 98\%$. Азид кадмия нашел ограниченное применение в герметичных термостойких капсулах-детонаторах для перфораторов нефтегазовых скважин (термостойкость капсулей-детонаторов составляет 2 часа при 250°C и 6 суток при 160°C).

Азид меди. Медь образует CuN_3 , $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ и несколько основных азидов. Все они являются высокочувствительными и опасными веществами.

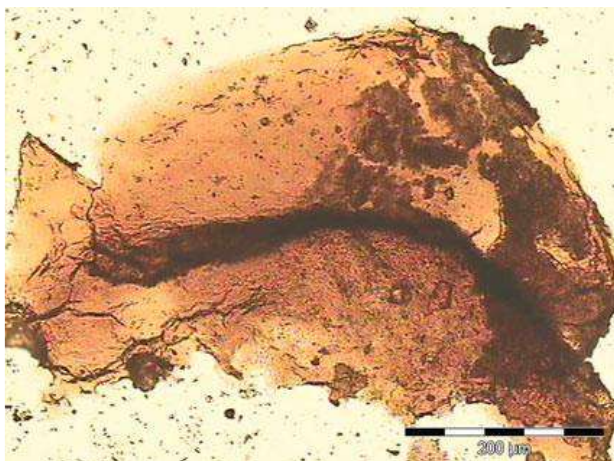


Рис. 2.11

Аморфная форма азид меди $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ [5]

Из азидов меди только $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ было предложено применять в качестве ИВВ. Азид меди $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ представляет собой черно-коричневое кристаллическое вещество с красным оттенком (рис. 2.11). Цвет зависит от способа его приготовления [1].

Энтальпия образования азид меди $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ $\Delta H_f^\circ = 281$ кДж/моль.

Азид меди $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ слабо растворим в воде, нерастворим в большинстве органических растворителей, кроме тех, с которыми он образует комплексные соединения. Азид меди (II) разлагается кипящей водой до CuO и минеральными кислотами до соответствующих солей, при этом выделяется HN_3 . Азид меди ($\text{Cu}(\text{N}_3)_2$) медленно превращается в основной азид меди в присутствии воды или при длительном хранении на воздухе. $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ восстанавливается гидразином или гидроксиламином до CuN_3 . Вещество более чувствительно к удару, чем азид свинца и гремучая ртуть. Азид меди ($\text{Cu}(\text{N}_3)_2$) взрывается при температуре около 180°C .

Чистый азид меди ($\text{Cu}(\text{N}_3)_2$) может быть получен по реакции азид натрия с перхлоратом меди в ацетоне или по реакции нитрата меди с азидом лития в этаноле:



Для улучшения формы и размера кристаллов коммерческого продукта перед осаждением азид меди к органическому растворителю добавляли поливиниловый спирт или желатин.

Из литературы известно, что азид меди $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ был рекомендован для применения в капсулах-детонаторах, но широкого практического применения не нашел из-за высокой опасности в обращении. В России азид меди не производится.

Азид серебра (AgN_3) имеет молекулярную массу 149,9 г/моль. Под действием света AgN_3 темнеет. Азид серебра нерастворим в воде и органических растворителях, негигроскопичен, растворим в водном аммиаке и во фтористом водороде. AgN_3 кристаллизуется из водного аммиака. Под действием азотной кислоты азид серебра разрушается. Плотность орторомбических монокристаллов азид серебра составляет $\rho = 5,1 \text{ г/см}^3$ [7], по другим данным, $\rho = 4,81 \text{ г/см}^3$ [8]. Энергия кристаллической решетки равна 857,69 кДж/моль. Энтальпия образования $\Delta H_f^\circ = 279,5 \text{ кДж/моль}$, по другим данным — $\Delta H_f^\circ = 311 \text{ кДж/моль}$.

Скорость детонации D в зарядах из азид серебра при максимальной плотности равна $D = 4400 \text{ м/с}$. При плотности $2,0 \text{ г/см}^3$ скорость детонации азид серебра составляет $D = 3830 \text{ м/с}$. Изменение скорости детонации азид серебра при увеличении плотности заряда описывается уравнением

$$D_\rho = D_0 + 770(\rho - \rho_0) \text{ м/с},$$

где $\rho_0 = 2 \text{ г/см}^3$.

Давление детонации азид серебра также зависит от плотности заряда:

$$p = (40\rho - 61) \cdot 10^2, \text{ МПа}$$

(размерность плотности ρ в кг/м^3).

Азид серебра — одно из немногих иницирующих ВВ, для которого (для орторомбической фазы RT-AgN_3) известны полуэмпирическое термическое и калорическое уравнения состояния [9]. Термическое уравнение состояния

$$p = p_x + \frac{\gamma}{V} 3R\Theta \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta/T) - 1} \right], \quad (2.1)$$

где $p_x = 3C_1 \left(-\frac{1}{5} x^{-5/3} + 2x^{-2/3} + 6x^{1/3} - x^{4/3} + \frac{1}{7} x^{7/3} \right) + C_2$ — упругое давление,

$x = V/v_x$; V — удельный объем вещества; v_x — подгоночный параметр; C_1, C_2 — константы интегрирования; R — газовая постоянная; Θ — характеристическая температура. Выражение для характеристической температуры имеет вид

$$\Theta = \Theta_0 \left(\frac{v_0 - V}{v_0 - V_0} \right)^2 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3}, \quad (2.2)$$

где $\Theta_0 = \Theta(V_0)$ — характеристическая температура Эйнштейна при начальном объеме V_0 , начальной (комнатной) температуре T_0 и начальном давлении $p_0 = 10^5$ Па, параметр v_0 имеет смысл характеристического объема:

$$v_0 = V_0 \left(1 + \frac{2}{\gamma_0 - 2/3} \right),$$

$\gamma_0 = \gamma_0(V_0)$ — параметр Грюнайзена в начальном состоянии.

$\gamma = \gamma(V)$ — объемная зависимость коэффициента Грюнайзена, определяемая логарифмической производной (2.2) по объему как

$$\gamma = - \frac{d \ln \Theta}{d \ln V} = \frac{2}{3} + \frac{2V}{v_0 - V}.$$

Калорическое уравнение состояния имеет вид

$$E = E_x + 3R\Theta \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta/T) - 1} \right],$$

здесь E_x — потенциальная энергия, с учетом (2.1)

$$E = E_x + \frac{V}{\gamma} [p - p_x]. \quad (2.3)$$

Потенциальная энергия определяется следующим образом:

$$E_x = -v_x(C_1 H_x + C_2 x) + C_3, \\ H_x = 9 \left(\frac{1}{10} x^{-2/3} + 2x^{1/3} + \frac{3}{2} x^{4/3} - \frac{1}{7} x^{7/3} + \frac{1}{70} x^{10/3} \right),$$

где C_3 — константа интегрирования.

Коэффициенты, определяющие термическое (2.1) и калорическое (2.3) уравнения состояния, приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Параметры полуэмпирических уравнений состояний RT–AgN₃

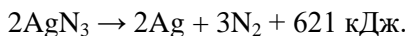
$3R$, Дж/г·К	V_0 , см ³ /моль	Θ_0 , К	v_0 , см ³ /моль	C_1 , ГПа	C_2 , ГПа	C_3 , Дж/г
0,6657	30,155	281,0	90,265	–33,887	694,914	–215,109

Объем газов при детонации AgN₃ составляет 244 л/кг. Фугасность стандартного заряда из азида серебра равна 115 см³/10 г. Азид серебра чувствителен к удару и трению. Продукт (AgN₃) не перепрессовывается. По инициирующей способности азид серебра заметно превосходит азид свинца.

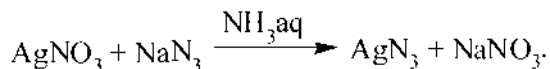
Температура размягчения азида серебра 250°C. Температура вспышки азида серебра (при задержке 5 с) около 300°C. Быстрое нагревание до 300°C

вызывает взрыв азида серебра. Азид серебра совместим со штатными БВВ, медью и ее сплавами, плохо совместим с алюминием. AgN_3 несовместим с серой и серосодержащими материалами, например с резиной. Недостатком азида серебра, ограничивающим области его применения, является плохая совместимость с сульфидом сурьмы (Sb_2S_3) и тетразеном, которые входят в рецептуры накольных составов.

Уравнение разложения азида серебра:

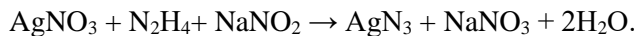


Азид серебра получают при смешении растворов азидата натрия и водорастворимых солей серебра. В ряде стран (Великобритания, Швеция) производят азид серебра в небольших количествах по реакции



Выше уже было сказано, что азид серебра растворим в водном аммиаке. При растворении AgN_3 образует с аммиаком растворимые комплексы, которые разрушаются по мере испарения аммиака из раствора. В результате из водного раствора выпадает осадок сыпучего азидата серебра, который фильтруют, сушат и используют в средствах инициирования.

На кафедре ХТОСА ЛТИ им. Ленсовета (СПбГТИ(ТУ)) Даниловым Ю. Н. была разработана альтернативная технология получения сыпучего азидата серебра по реакции



Азид серебра ограниченно применяют в качестве ИВВ в малогабаритных средствах инициирования, где азид свинца не эффективен, и в термостойких капсюлях-детонаторах. При увеличении габаритов инициирующего заряда капсюля картина меняется: азид серебра становится менее эффективным по сравнению с азидом свинца ИВВ, поскольку у него скорость детонации существенно ниже.

Практическое использование азидата серебра сдерживается высокой стоимостью и высокой чувствительностью к трению. Кроме того, кристаллы AgN_3 обладают не слишком хорошей геометрической формой, что приводит к плохой сыпучести. В принципе, эта проблема может быть устранена путем разработки процесса получения гранулированного азидата серебра. В этом случае форма кристаллов близка к сферической (рис. 2.12).

Для промышленных детонаторов азид серебра используется по большей части в смеси с другими инициирующими взрывчатыми веществами или в малогабаритных средствах инициирования, где азид свинца не эффективен. Упоминание о первом применении азидата серебра в промышленных электродетонаторах относится к 1932 г. [1].

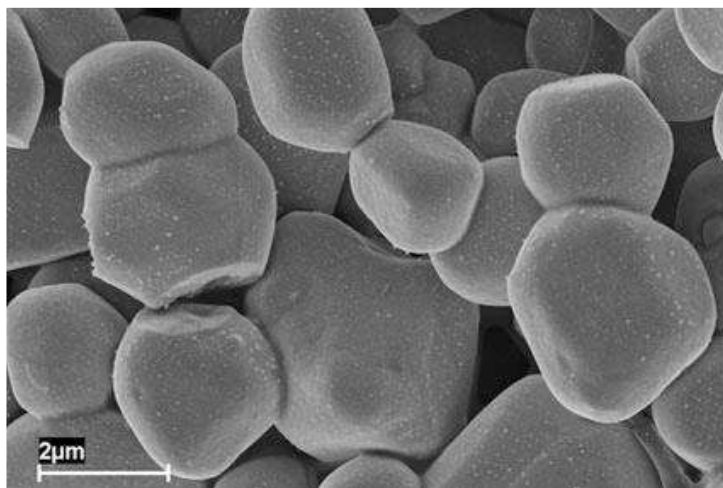


Рис. 2.12

Сферороподобные гранулы азида серебра [5]

2.3.5.2. Азид свинца

2.3.5.2.1. Физико-химические и взрывчатые свойства

Азид свинца $Pb(N_3)_2$ имеет молекулярную массу 291,26 г/моль. Представляет собой бесцветный кристаллический или гранулированный порошок (рис. 2.13).



Рис. 2.13

Кристаллы азид свинца [11]

В гранулированном виде азид свинца получают в присутствии полимеров. Является одним из наиболее применяемых до настоящего времени отечественных инициирующих взрывчатых веществ. Кристаллический азид свинца негигроскопичен, плохо растворим в воде (0,005 г/л) и органических растворителях. Гораздо лучше азид свинца растворяется в водных растворах ацетатов натрия или аммония (1,542 г в 100 г раствора при 4°C), хорошо растворим в

моноэтаноламине (146 г в 100 г растворителя). Азид свинца существует в четырех полиморфных кристаллических формах. Наиболее устойчив орторомбический азид свинца $\alpha\text{-Pb(N}_3)_2$. Энергия его кристаллической решетки составляет 1817,2 кДж/моль, плотность монокристаллов $\rho = 4,71 \text{ г/см}^3$. Большие игольчатые кристаллы моноклинного $\beta\text{-Pb(N}_3)_2$ опасны, так как легко ломаются, что вызывает их самопроизвольную детонацию. Плотность монокристаллов $\beta\text{-Pb(N}_3)_2 \rho = 4,93 \text{ г/см}^3$.

Получается $\beta\text{-Pb(N}_3)_2$ при медленной диффузии ионов Pb^{2+} и N_3^- в растворах без перемешивания или в присутствии красителей: эозина или нейтрального красного. Моноклинный $\gamma\text{-Pb(N}_3)_2$, получаемый при pH водного раствора 3,5–7, и триклинный $\delta\text{-Pb(N}_3)_2$, образующийся при pH 3,5–5,5, также менее устойчивы, чем $\alpha\text{-Pb(N}_3)_2$. Так, у $\beta\text{-Pb(N}_3)_2$ энтальпия образования на 1,25 кДж/моль выше, чем у $\alpha\text{-Pb(N}_3)_2$. При температуре 160°C $\beta\text{-Pb(N}_3)_2$ необратимо переходит в $\alpha\text{-Pb(N}_3)_2$. На производстве β -, γ -, δ -формы получают при нарушении технологии получения α -формы азид свинца. Их присутствие в товарном азиде свинца недопустимо. При наличии β -, γ - или δ -форм вся партия $\alpha\text{-Pb(N}_3)_2$ уничтожается.

Энтальпия образования $\alpha\text{-Pb(N}_3)_2$ $\Delta H_f^\circ = 443 \text{ кДж/моль}$, теплота взрыва $Q \approx 1638 \text{ кДж/кг}$. Объем газов при детонации 231 л/кг, фугасность 110 $\text{см}^3/10 \text{ г}$. Скорость детонации азид свинца $D = 3880 \text{ м/с}$ при плотности $\rho = 2,0 \text{ г/см}^3$. Изменение скорости детонации (в м/с) азид свинца при увеличении плотности заряда описывается уравнением

$$D_\rho = D_0 + 860(\rho - \rho_0), \text{ где } \rho_0 = 2 \text{ г/см}^3.$$

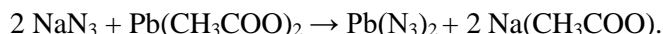
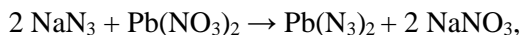
Давление детонации азид свинца также зависит от плотности заряда:

$$p = (58\rho - 99) \cdot 10^2, \text{ МПа}$$

(размерность плотности ρ в кг/м^3).

Температура вспышки азид свинца от 315 до 360°C в зависимости от условий определения. Он менее чувствителен к удару и трению, чем гремучая ртуть, а также хуже воспламеняется. Иницирующая способность азид свинца выше, чем гремучей ртути. Азид свинца не перепрессовывается при высоких давлениях прессования. Азид свинца токсичен. Согласно техническим условиям получают азид свинца с различной формой и размерами кристаллов. Содержание $\alpha\text{-Pb(N}_3)_2$ в техническом продукте колеблется от ~ 91% до 99% и более и зависит от технологии осаждения.

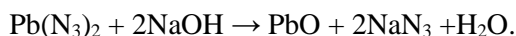
Синтезируют азид свинца при смешении водных растворов азид натрия и нитрата (ацетата) свинца при заданной температуре и перемешивании без или в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и/или полимеров. Реакции синтеза азид свинца записываются в следующем виде:



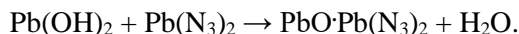
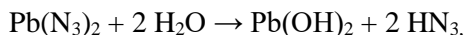
Азид свинца, как было уже сказано в главе 1, в течение около 100 лет используют как эффективное ИВВ в капсулях-детонаторах и воспламенительных составах в капсулях-воспламенителях. Поскольку сам азид свинца недостаточно чувствителен к наколу стальным жалом и плохо воспламеняется от теплового импульса, то для улучшения этих свойств к нему добавляют псевдоинициирующие ВВ (тетразен и ТНРС), а также окислитель (например, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) и горючее-сенсibilизатор (Sb_2S_3).

2.3.5.2.2. Реакционная способность азид свинца, его технологические и эксплуатационные свойства

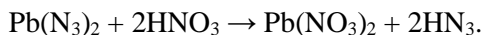
Щелочи разлагают азид свинца с образованием азид щелочного металла. Образующаяся на поверхности пленка нерастворимого оксида свинца предохраняет азид свинца от дальнейшего разложения:



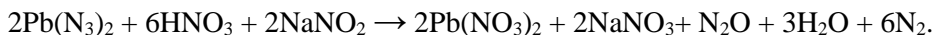
Под водой азид свинца тоже медленно разлагается. При этом образуется основной азид свинца:



Азид свинца разлагается кислотами, при этом выделяется токсичная и взрывоопасная азотистоводородная кислота. Например,

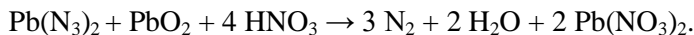


В присутствии нитрита натрия азотная кислота разлагает азид свинца без выделения HN_3 , что используют при уничтожении его отходов:

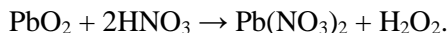


Реакцию осуществляют следующим образом. Азид свинца, подлежащий уничтожению, вносят в раствор нитрита натрия и после небольшой выдержки добавляют разбавленную азотную кислоту. Об окончании процесса разложения судят по полному растворению осадка и прекращению газовыделения. Поскольку есть вероятность образования следов азотистоводородной кислоты, то процесс ведут дистанционно и при включенной вытяжной вентиляции.

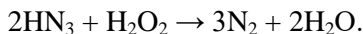
Для определения содержания азид свинца в техническом продукте его обрабатывают азотной кислотой в присутствии диоксида свинца:



Реакция протекает в два этапа. На первом образуется пероксид водорода:



На втором этапе происходит окисление азотистоводородной кислоты пероксидом водорода до азота:

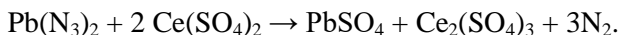


Содержание $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ в образце азид свинца можно также определить с помощью раствора церийаммонийнитрата:

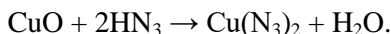
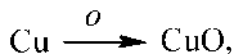


Содержание основного вещества в обоих случаях определяют по объему выделившегося азота. Последняя реакция также предложена для уничтожения небольших количеств азид свинца, так как более надежно гарантирует отсутствие азотистоводородной кислоты в продуктах разложения, чем традиционный процесс.

Сульфат $\text{Ce}(\text{IV})$ также применяется для разложения $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$:

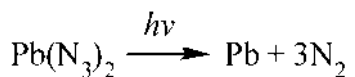


Влажный азид свинца в присутствии диоксида углерода разлагается с выделением азотистоводородной кислоты HN_3 , которая вступает в реакцию с медью или оксидом меди. Если же последние входят в состав элементов оболочки средства инициирования, это становится чрезвычайно опасным явлением. Реакции описанного процесса выглядят следующим образом:



Образующийся в результате реакции азид меди значительно чувствительнее азид свинца. Следовательно, снаряжение азид свинца в оболочки из меди и ее сплавов должно быть исключено. По требованиям техники безопасности к производству и снаряжению азидом свинца были приняты алюминиевые и биметаллические (медь-сталь) гильзы, с материалами которых он не взаимодействует.

При длительном действии солнечного света азид свинца разлагается на свинец и азот по реакции



При длительном хранении на воздухе, особенно на солнечном свету, белый порошок азид свинца постепенно желтеет вследствие образования карбоната свинца (см. выше). Карбонат свинца, с одной стороны, снижает инициирующую способность заряда азид свинца, но с другой стороны, он защищает нижележащие слои азид свинца от облучения светом и воздействия влаги. То есть, таким образом, карбонат свинца препятствует его дальнейшему разложению. В связи с этим, отметим, что для предотвращения непосредственного контакта с атмосферой при снаряжении капсулей-детонаторов поверх заряда азид свинца напрессовывают навеску ТНРС, которая не только защищает азид свинца от влаги и света, но и повышает его восприимчивость к тепловому импульсу.

Азид свинца стоек к нагреванию. Так, заряды азид свинца хранили при 80°C и их минимальный заряд после 4 лет выдержки не изменился. Порогом

термостабильности для зарядов азид свинца считается 200°C. После выдержки их при этой температуре в течение 6 часов они сохраняют свои взрывчатые свойства. Для работы при указанной температуре был разработан и успешно применяется термоэлектродетонатор ТЭД-200, где число 200 означает максимальную температуру использования.

Что касается отрицательных температур, то азид свинца достаточно хорошо работает в окисилквитных ВВ, где в качестве окислителя используется жидкий кислород, имеющий температуру кипения –83°C.

Азид свинца малосыпуч, что весьма осложняет автоматизацию производства. Для того чтобы улучшить сыпучесть и сделать возможным объемное, а не весовое отмеривание, используют различные модификации азид свинца, полученные введением добавок (парафина, декстрина, поливинилового спирта, карбоксиметилцеллюлозы и т. д.), которые улучшают сыпучесть продукта и несколько флегматизируют его. Это делает технологию снаряжения менее опасной, однако ухудшает эксплуатационные свойства азид свинца.

Для грануляции азид свинца первоначально пытались вводить добавки, применяемые для флегматизации бризантных взрывчатых веществ, например парафин. Так появился *парафинированный азид свинца*, обладающий лучшей сыпучестью. Парафин вводили в азид свинца при его получении. После введения парафина азид свинца гранулировали протираем вручную через шелковую сетку и сушили. Однако практика показала, что при хранении капсюлей-детонаторов, снаряженных парафинированным азидом свинца, в южных районах, где температура окружающей среды достигала 60°C и выше, парафин стекал, флегматизируя заряды БВВ в детонаторах, что приводило к отказам. Выход был найден в снаряжении капсюлей-детонаторов избыточным количеством азид свинца (0,25 г). За счет повышения массы заряда азид свинца увеличивалась его способность инициировать заряд БВВ. Замену парафину нашли в церезине (горном воске), имеющем температуру плавления (80–90)°C, с добавлением пчелиного воска. Такая рецептура позволяла получать высококачественные заряды азид свинца и повышала надежность капсюлей-детонаторов.

В 1921 г. Лоундес, исследуя влияние различных добавок на свойства азид свинца, обнаружил, что если вести синтез в слабощелочной среде и в момент осаждения добавить декстрин, то получается хорошосыпучий азид свинца, не требующий дополнительной грануляции. Декстрин — модификация крахмала, которая применяется также в текстильной промышленности и ряде других производств. В 1947 г. в США исследовали механизм внедрения декстрина в кристаллическую структуру азид свинца. Свои свойства *декстриновый азид свинца* сохраняет более десяти лет. И до сегодняшнего дня декстриновый азид свинца широко применяется и занимает по объемам производства ведущее место в России (до 95% от общего количества). В зарубежных странах (в Европе и в США) в настоящее время отдано предпочтение натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы как добавке при синтезе азид свинца.

К перепрессовке различные модификации азид свинца относятся по-разному: кристаллический азид свинца не перепрессовывается при давлении до

200 МПа; парафинированный выдерживает прессование не более чем 80 МПа; декстриновый сохраняет свойства до давления 120 МПа.

Таким образом, добавки, снижая иницирующую способность азид свинца, еще и снижают верхний предел давления прессования, хотя под такими давлениями в промышленности заряды не прессуют.

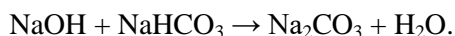
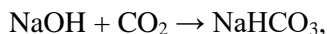
Хорошая иницирующая способность азид свинца позволяет снаряжать капсули-детонаторы, в которых большая плотность азид свинца позволяет резко уменьшить объем заряда.

2.3.5.2.3. Производство азид свинца

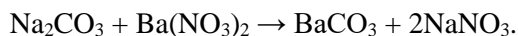
Производство азид свинца является взрывоопасным, имеющим категорию 2А (2 — небольшое количество продукта; А — наибольшая опасность). Обычно производственное помещение представляет собой отдельно стоящее одноэтажное здание, имеющее внутри коридор, из которого стальные двери ведут в железобетонные кабины, предназначенные для проведения той или иной опасной операции. Кабины рассчитаны на избыточное давление, создаваемое ударной волной, и имеют вышибные поверхности (окна) для удаления продуктов взрыва азид свинца в случае его несанкционированного разложения. Все опасные операции автоматизированы и проводятся дистанционно без непосредственного участия человека.

Существует несколько технологий получения технического азид свинца. Технологии, как правило, отличаются концентрацией исходных растворов азид натрия и водорастворимой соли свинца. Кроме того, они могут отличаться температурным режимом процесса осаждения, наличием и природой добавленного полимера, кислотностью среды.

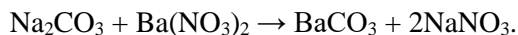
Азид натрия содержит заметное количество основных примесей. Поэтому его обязательно проявляют, рассыпая тонким слоем в отдельном помещении и периодически перелопачивая. В результате содержащаяся в продукте щелочь переходит в карбонат или гидрокарбонат натрия:



Проявленный азид натрия анализируют, затем примесь карбонатов из водного раствора азид натрия удаляют, используя незначительную растворимость карбоната бария в рабочем растворе:



Освободившись от выпавшего в осадок карбоната бария, очищенный раствор азид натрия анализируют и используют в синтезе:



Для получения технического азид свинца различных модификаций используют стандартное аппаратное оформление технологического процесса (см. рис. 2.14).

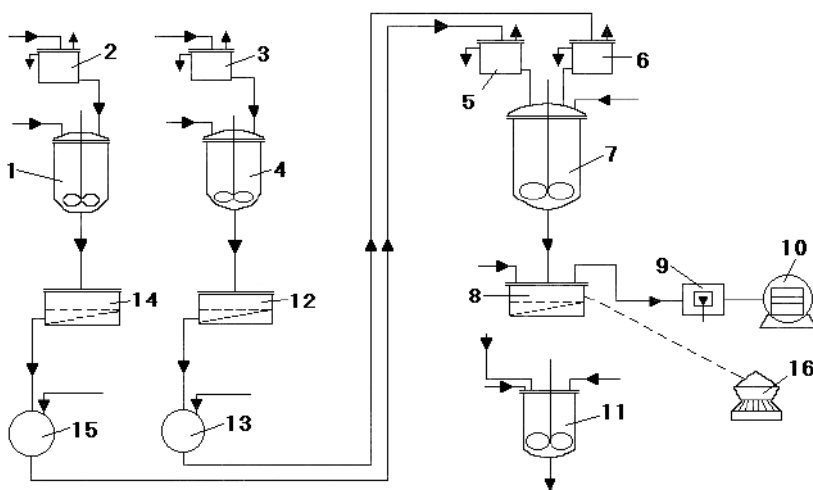


Рис. 2.14

Принципиальная технологическая схема получения азидов свинца:

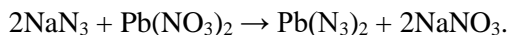
1 — бак-растворитель; 2, 3 — мерники воды; 4 — бак-растворитель; 5, 6 — мерники; 7 — реактор; 8 — вакуум-воронка; 9 — стол раскладки продукта; 10 — вакуум-сушильный шкаф (пассбург); 11 — аппарат разложения отходов; 12 — вакуум-воронка; 13 — вакуум-приемник; 14 — вакуум-воронка; 15 — вакуум-приемник; 16 — аппарат фильтрации-сушки-рассыпки (ФСР).

Технологический процесс получения азидов свинца в целом состоит из следующих стадий:

- 1) приготовление рабочих растворов;
- 2) осаждение азидов свинца;
- 3) фильтрование и промывка азидов свинца;
- 4) сушка и просейка продукта;
- 5) комплектация партии.

Поскольку, как было сказано выше, основной объем технического продукта азидов свинца составляет декстриновый азид свинца, то рассмотрим именно его технологию получения.

В основе технологического процесса получения декстринового азидов свинца лежит реакция



Приготовление рабочих растворов. Раствор азотнокислого свинца с массовой долей $8 \pm 0,5\%$ готовят в баке-растворителе (1) (рис. 2.14), снабженном рубашкой и механической мешалкой. В бак-растворитель (1) заливают из мерника (2) $2/3$ рассчитанного количества дистиллированной воды (или водного конденсата), загружают навеску азотнокислого свинца и перемешивают полученный раствор в течение 15 минут. По окончании выдержки к раствору добавляют оставшуюся воду и нейтрализуют внесенную с азотнокислым свинцом азотную кислоту 10%-ным раствором гидроксида натрия до $\text{pH} = 4,1-4,6$. Нейтрализованный раствор нитрата свинца перемешивают 10 минут и затем

оставляют на 1 час. После этого сливают его на вакуум-воронку (14) для отделения от механических примесей. Профильтрованный раствор хранят в вакуум-приемнике (15). Из вакуум-приемника (15) рабочий раствор азотнокислого свинца при помощи вакуума засасывают в обогреваемый мерник (5). Перед самым осаждением азид свинца вводят в раствор нитрата свинца раствор декстрина — как было сказано выше, продукта переработки крахмала. Приготовить раствор декстрина точно заданной концентрации сложно, поэтому приготавливают раствор, содержащий 60–65 г декстрина на литр воды. Раствор оставляют на сутки, затем декантируют от нерастворимого осадка и дополнительно фильтруют. Плотность раствора декстрина составляет 1,01–1,03 г/см³, содержание декстрина ~ 5 г/л.

Раствор азид натрия с массовой долей $3,35 \pm 0,15\%$ готовят в бачке-растворителе (4), снабженном рубашкой и механической мешалкой. В бачке-растворителе (4) заливают из мерника (3) $2/3$ рассчитанного объема водного конденсата, к нему дозируют навеску азид натрия и перемешивают раствор 20 мин. Для очистки от примесей карбонатов к полученному раствору приливают рассчитанное количество раствора нитрата бария. Затем к содержимому бачка-растворителя (4) добавляют при перемешивании оставшуюся часть конденсата и полученную суспензию отстаивают в течение 30 мин. После лабораторного анализа на полноту осаждения карбонатов и содержание азид натрия суспензию подщелачивают 10%-ным раствором едкого натра до щелочности 0,05–0,065%, перемешивают 3 мин и самотеком сливают на вакуум-воронку (12), отфильтровывая от примесей карбонатов. Профильтрованный раствор азид натрия поступает в вакуум-приемник (13), откуда его засасывают в мерник (6).

В промышленных условиях каждый из компонентов готовится в отдельном помещении с целью предотвращения возможности случайного контакта между приготовленными растворами.

Осаждение азид свинца. Азид свинца осаждают в отдельной железобетонной кабине в реакторе (7) объемом 100–120 дм³, снабженном рубашкой и механической многолопастной мешалкой. Реактор (7), выполненный из хромоникелевой стали, подогревают горячей водой, которая подается в рубашку в течение всего процесса осаждения с таким расчетом, чтобы температура реакционной массы поддерживалась в пределах 60–65°C. В реактор (7) из мерника (5) сливают подогретый до температуры 60–70°C раствор нитрата свинца. Включают мешалку и перемешивают (скорость перемешивания 170 ± 10 об/мин). Затем раствор азид натрия с температурой 20–30°C подают в реактор (7) из мерника (6) со скоростью ~ 1 л/мин. Норма загрузки компонентов в реактор (в массовых частях): азотнокислый свинец — 3,23; азид натрия — 1,0; декстрин — 0,17; вода — 76,65. Масса получаемого за одно осаждение азид свинца составляет ~ 4 кг.

Слив раствора азид натрия продолжается около 70 мин. По окончании слива делают выдержку при перемешивании в течение 10 мин и затем содержимое реактора (7) охлаждают при помощи холодной воды, которая подается в рубашку до температуры ~ 30°C. Охлажденную суспензию азид свинца сли-

вают при работающей мешалке на вакуум-воронку аппарата фильтрации-сушки-рассыпки (ФСР) (16) или на вакуум-воронку (8). Фильтрование производят через многослойный фильтр, состоящий из слоя фильтровальной бумаги, на которую уложен слой ткани (миткаль). Сверху укладывают матерчатый фильтр в виде мешка. В него собирают осадок азид свинца. Маточный раствор отсасывают в аппарат разложения (11), азид свинца промывают три раза водой, а затем два раза спиртом, используя 3 массовых части воды и 1 массовую часть спирта на 1 массовую часть азид свинца при каждой промывке. Промывка водой осуществляется через реактор (7). После завершения промывки (рН готового продукта должен быть ~ 7) азид свинца вместе с фильтр-мешком снимают за петли на мешке специальным приспособлением с вакуум-воронки (8). Эту и последующие операции проводят дистанционно из другого помещения. Далее подъемное приспособление разворачивают на 180° и мешок с азидом направляют в кабину раскладки (9). $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ из фильтр-мешка ссыпают на большой пластмассовый лоток, расположенный на большом столе. Начинается операция раскладки. Из 4 кг полученного продукта отбирают в маленькие кюветы по $\sim 300\text{--}400$ г. Все манипуляции с азидом свинца проводят резиновой лопаткой из-за двери кабины. Затем кюветы с продуктом вручную переносят в помещение сушки, где расположен пассиватор (10).

Сушка и просейка азид свинца. Азид свинца сушат до остаточной влажности не более 0,15% в вакуум-сушильном шкафу (10) с паровым или водяным обогревом при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$ и вакууме не ниже 0,08 МПа (600 мм рт. ст.). Продолжительность сушки до двух часов. Высушенный азид свинца переносят в отдельную кабину, где ссыпают и просеивают продукт через шелковое сито на стол раскладки продукта (9). Отсевки (крупные частицы — «шишки» и мелкие частицы — пыль) направляют на уничтожение, а целевую фракцию азид свинца раскладывают по картонным коробкам и переносят в погреб хранения.

На ряде предприятий на операциях фильтрации, сушки и рассыпки азид свинца используют аппарат ФСР (16). Применение аппарата ФСР позволяет проводить особо опасные операции переноски, раскладки, ссыпки и сушки дистанционно, исключив ручной труд и непосредственный контакт аппаратчика с ИВВ. В конструкции аппарата предусмотрено применение для транспортировки азид свинца «механической руки» и вращающегося стола.

Уничтожение отходов азид свинца. Маточные и промывные воды, содержащие NaNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, фильтры, отсевики $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ после завершения операции получения азид свинца загружают в бак разложения (11). Разложение отходов проводят нитритом натрия в азотнокислой среде (см. химические свойства азид свинца). После окончания операции мешок и фильтры извлекают из аппарата (11), стирают, сушат и используют вновь. Кислый маточник, содержащий нитрат свинца, нейтрализуют содой. Полученный осадок карбоната свинца ($\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$) отфильтровывают и направляют на производство сурика (Pb_3O_4), а маточник сливают в отстойные колонны и затем утилизируют.

Рассмотрим *технологию получения кристаллического азида свинца*, который в небольших количествах используется в промышленности для приготовления воспламенительных составов.

Приготовление рабочих растворов. Рабочий раствор нитрата свинца концентрацией $15 \pm 0,5\%$ готовят в баке-растворителе (1), снабженном рубашкой и механической мешалкой. Перед операцией осаждения профильтрованный рабочий раствор подкисляют 10%-ной азотной кислотой для нейтрализации щелочи, которая всегда содержится в растворе азидата натрия.

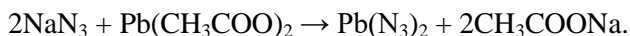
Раствор азидата натрия с массовой долей $10 \pm 0,5\%$ готовят в баке-растворителе (4). Для очистки от примесей карбонатов к полученному раствору приливают рассчитанное количество раствора нитрата бария и отстаивают полученную суспензию в течение 30 мин. После лабораторного анализа на полноту осаждения карбонатов и содержание азидата натрия суспензия самотеком сливается на вакуум-воронку (12), где отфильтровывается от примесей карбонатов.

Осаждение кристаллического азидата свинца. Азид свинца осаждают при комнатной температуре в реакторе (7), снабженном рубашкой и механической многолопастной мешалкой. В реактор (7) при перемешивании из мерника (5) сливают раствор нитрата свинца, взятый в 15%-ном избытке. Затем в реактор (7) подают из мерника (6) раствор азидата натрия. После окончания слива раствора азидата натрия выдерживают образующуюся суспензию азидата свинца при перемешивании в течение около 10 мин. Операции *фильтрации, сушки, просейки азидата свинца и уничтожения его отходов* аналогичны соответствующим операциям, применяемым при получении декстринового азидата свинца.

Масса получаемого за одно осаждение кристаллического азидата свинца составляет около 4 кг.

Недостатки декстринового азидата свинца — его гигроскопичность, недостаточно высокая иницирующая способность, возможность перепрессовки при давлениях свыше 120 МПа. Поиски более мощных сыпучих промышленных сортов азидата свинца, проведенные в Англии и США, привели к выпуску для военных целей *карбоксиметилцеллюлозного азидата свинца* модификаций RD1333 и RD1343.

Начиная с вьетнамской войны, в США во взрывателях всех боеприпасов используется только карбоксиметилцеллюлозный азид свинца, который получается в присутствии натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ — $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_2\text{COONa})_x]_n$, степень этерификации $x \sim 80\text{--}85\%$). КМЦ широко применяется в различных отраслях народного хозяйства. Она входит, например, во все стиральные порошки и моющие средства, а также во многие рецептуры промышленных взрывчатых веществ. В качестве водорастворимой соли свинца при синтезе $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ используют ацетат свинца:



Рассмотрим технологию получения *карбоксиметилцеллюлозного азидата свинца*.

Приготовление рабочих растворов. Раствор уксуснокислого свинца с массовой долей $25 \pm 0,5\%$ готовят в баке-растворителе (1), снабженном рубаш-

кой и механической мешалкой. В бак-растворитель (1) заливают из мерника (2) $2/3$ рассчитанного количества дистиллированной воды (или водного конденсата), загружают навеску уксуснокислого свинца и перемешивают полученный раствор в течение 15 мин. По окончании выдержки к раствору добавляют оставшуюся воду. Затем к полученному раствору ацетата свинца добавляют необходимое количество 1%-ного раствора КМЦ, перемешивают 10 мин и затем оставляют на 1 ч. После этого сливают раствор на вакуум-воронку (14) для отделения от механических примесей. Профильтрованный раствор хранят в вакуум-приемнике (15). Из вакуум-приемника (15) рабочий раствор уксуснокислого свинца при помощи вакуума засасывают в обогреваемый мерник (5).

Раствор азидата натрия с массовой долей $10 \pm 0,5\%$ готовят в бачке-растворителе (4), снабженном рубашкой и механической мешалкой. В бак-растворитель (4) заливают из мерника (3) $2/3$ рассчитанного объема водного конденсата, к нему дозируют навеску азидата натрия и перемешивают раствор 20 мин. Для очистки от примесей карбонатов к полученному раствору приливают рассчитанное количество раствора нитрата бария. Затем к содержимому аппарата (4) добавляют при перемешивании оставшуюся часть конденсата и полученную суспензию отстаивают в течение 30 мин. После лабораторного анализа на полноту осаждения карбонатов суспензию сливают на вакуум-воронку (12) для отделения от примеси карбонатов. Профильтрованный раствор азидата натрия поступает в вакуум-приемник (13), откуда его засасывают в мерник (6).

Осаждение карбоксиметилцеллюлозного азидата свинца. Получают азид свинца в реакторе (7) объемом 100–120 л, снабженном рубашкой и механической многолопастной мешалкой. Реактор (7) подогревают горячей водой, которая подается в рубашку в течение всего процесса осаждения с таким расчетом, чтобы температура реакционной массы поддерживалась около 40°C . В реактор (7) из мерника (5) сливают подогретый до температуры 40°C раствор ацетата свинца. Затем подают в реактор (7) из мерника (6) раствор азидата натрия с температурой $20\text{--}30^\circ\text{C}$. После слива раствора азидата натрия и выдержки полученную суспензию охлаждают до комнатной температуры и сливают на вакуум-воронку (8).

Операции фильтрации, сушки, просейки карбоксиметилцеллюлозного азидата свинца и уничтожения его отходов аналогичны соответствующим операциям, применяемым при получении декстринового азидата свинца.

Масса получаемого за одно осаждение азидата свинца карбоксиметилцеллюлозного составляет примерно 4 кг.

Практически одновременно с карбоксиметилцеллюлозным появился и **поливинилспиртовый азид свинца**. Он более мощный по сравнению с декстриновым азидом свинца и совершенно не гигроскопичен. *Технология получения поливинилспиртового азидата свинца* аналогична способу получения декстринового азидата свинца. Принципиальная разница состоит только в том, что вместо декстрина в раствор нитрата свинца вводится 3%-ный водный раствор поливинилового спирта. Поливинилспиртовый азид свинца предназначен для снаряжения малогабаритных средств инициирования.

Существует также технология получения *английского служебного азид свинца*. Технология получения данного продукта существенно отличается от вышеописанных технологий получения различных видов азид свинца только в части осаждения. *Английский служебный азид свинца* получают при одновременном и пропорциональном сливе одномолярного раствора ацетата свинца и двухмолярного раствора азид натрия в бак осаждения (7), в котором уже находится раствор карбоната натрия (Na_2CO_3). Английский служебный азид свинца содержит карбонат свинца, обладает более высокой чувствительностью и плотностью, а следовательно, и мощностью по сравнению с декстриновым азидом свинца.

2.3.5.3. Органические азиды

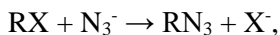
К настоящему времени синтезировано большое количество алифатических, ароматических и гетероциклических соединений, содержащих группу N_3 . Органические азиды представляют интерес не только как ИВВ и компоненты порохов и твердых ракетных топлив, но, благодаря своей реакционной способности, и как исходные продукты для синтеза различных классов органических соединений.

Органические азиды представляют собой кристаллические или жидкие вещества, плохо растворимые в воде.

Органические азиды, содержащие более 25% азидного азота, очень чувствительны к удару и трению, взрываются при быстром нагревании или при действии, например, серной кислоты.

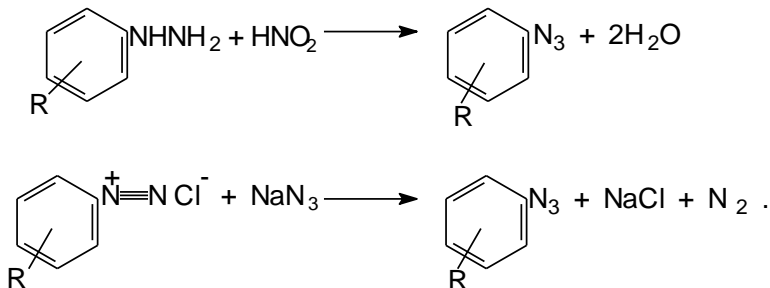
Низкомолекулярные азиды склонны к спонтанному взрывчатому разложению. Многие из органических азидов токсичны.

Наиболее распространенным методом получения алкилазидов является нуклеофильное замещение галогена, сульфо-, алкокси-, фенилазо-, нитратной и других групп в соответствующих производных:



$\text{R} = \text{Alk}$; $\text{X} = \text{Hal}, \text{NO}_2, \text{OAlk}, \text{ONO}_2, \text{AlkC=O}, \text{RSO}_2, \text{OTos}$ и др.

Арил- и гетерилазиды обычно получают нитрозированием гидразиновых производных или реакцией азид натрия с солями диазония:

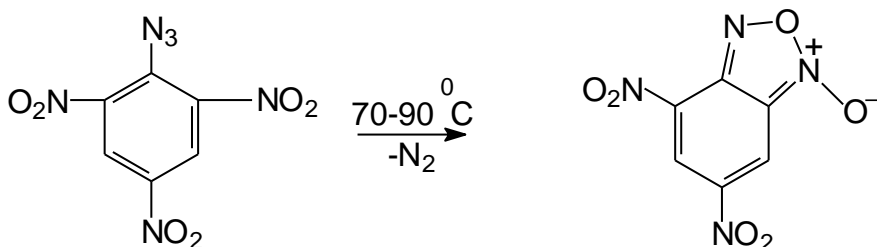


Химические свойства органических азидов весьма разнообразны. Они используются при синтезе различных типов открытоцепных и гетероциклических азотсодержащих органических соединений.

При термоллизе органические азиды отщепляют молекулу азота с образованием нитренов, которые малостабильны и легко перегруппировываются в соединения различных типов. Термическая устойчивость азидов уменьшается в следующем ряду: алкилазиды > арилазиды > азидоформаты > сульфонилазиды > ацилазиды.

При нагревании ортонитроазидобензолов отщепляется молекула азота и образуются конденсированные с бензольным кольцом 1,2,5-оксадиазол-2-оксиды (фуроксаны).

Например, при термоллизе 2,4,6-тринитроазидобензола получается 2,4-динитробензфуроксан ($C_6H_2N_4O_6$):



2,4,6-тринитроазидобензол

2,4-динитробензфуроксан

Данная реакция протекает по механизму внутримолекулярной циклизации. В процессе реакции циклизации атом кислорода нитрогруппы атакует атом азота азидной группы.

В результате при достижении циклического переходного состояния отщепляется молекула азота.

Ортонитрогруппа оказывает анхимерное содействие (ускорение реакции соседней группой) термолитическому отщеплению молекулы азота от азидной группы (рис. 2.15).

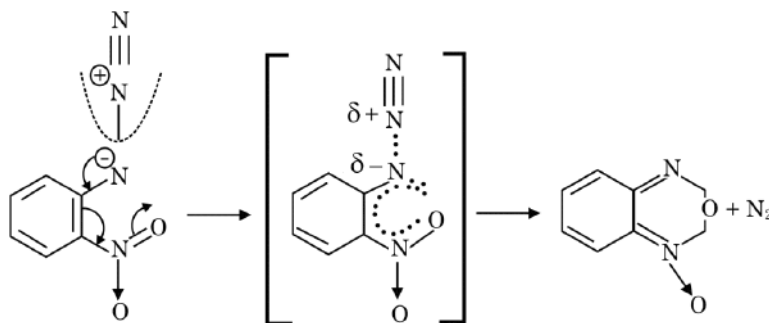


Рис. 2.15

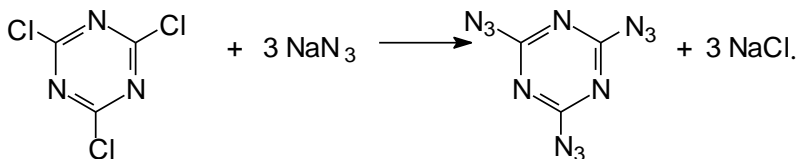
Термолитическое отщепление молекулы азота от азидной группы

2,4-динитробензфуроксан представляет собой желто-золотистые иглы с температурой плавления 172°C. 2,4-динитробензфуроксан образует устойчивые аддукты (продукты прямого присоединения молекул друг к другу в химической реакции) с нуклеофилами. Аддукты 2,4-динитробензфуроксана с гидроксидами калия, натрия и аммония, полученные при действии на исходное соединение водных растворов щелочных карбонатов или спиртового раствора аммиака, вошли в литературу под названием *солей 2,4-динитробензфуроксана*. Практическое применение в средствах иницирования нашли только калиевая и бариевая соли 2,4-динитробензфуроксана.

Наиболее подробно в качестве ИВВ среди органических азидов изучены только два соединения — *циануртриазид* и *1,3,5-триазидо-2,4,6-тринитробензол*.

Циануртриазид (C_3N_{12}) — белое кристаллическое вещество, имеющее плотность монокристаллов 1,71 г/см³, легко растворяется в ацетоне, при нагревании — в этаноле. Молекулярная масса C_3N_{12} составляет 204,1 г/моль, содержание азота — 82,36%, энергия образования — 4562 кДж/кг, энтальпия образования — 1053 кДж/моль. Температура плавления циануртриазида $T_{пл} = 94^\circ C$ (с разложением), температура вспышки $\sim 200^\circ C$. Скорость детонации циануртриазида составляет 5500 м/с при плотности заряда 1,02 г/см³ и 7500 м/с при плотности заряда 1,54 г/см³, фугасность в свинцовом блоке равна 415 см³/10 г. Иницирующая способность (минимальный заряд по тетрилу) — 0,02 г.

Циануртриазид при перепрессовке теряет свои иницирующие свойства. Оптимальное давление при прессовании зарядов циануртриазида составляет около 20 МПа (200 кг/см²). Получают циануртриазид по реакции нуклеофильного замещения цианурхлорида с азидом натрия:

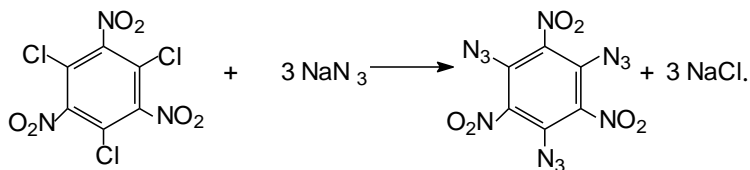


Циануртриазид неоднократно предлагали использовать на практике в качестве малотоксичного ИВВ в экологических средствах иницирования [9].

Очень серьезными недостатками циануртриазида являются летучесть, заметная уже при температуре около 30°C, и, как было сказано выше, склонность к перепрессовке. Поэтому на практике циануртриазид в средствах иницирования в настоящее время не применяется.

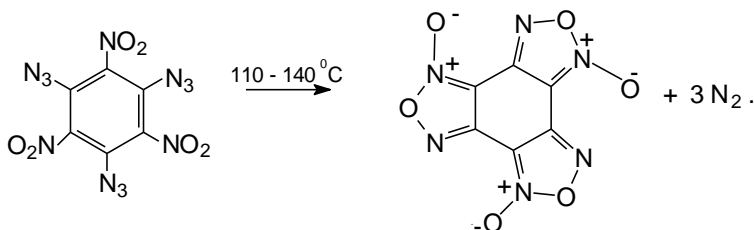
1,3,5-триазидо-2,4,6-тринитробензол ($C_6(NO_2)_3(N_3)_3$ или $C_6N_{12}O_6$) имеет молекулярную массу 336,2 г/моль. $C_6N_{12}O_6$ — зелено-желтое кристаллическое вещество с температурой плавления $T_{пл} = 128\text{--}130^\circ C$ (с разложением), хорошо растворяется в ацетоне, плохо — в этаноле. Плотность монокристаллов $C_6N_{12}O_6$ составляет 1,805 г/см³ (получена пикнометрическим методом) или 1,84 г/см³ (получена с помощью рентгеноструктурного анализа). Теплота образования 2,4,6-тринитро-1,3,5-трихлорбензола составляет 765,8 кДж/моль или 2,28 МДж/кг. Фугасность продукта в свинцовом блоке равна 470 см³/10 г, объем га-

зообразных продуктов взрыва 755 л/кг, кислородный баланс составляет –28,6%. Менее чувствителен к удару, чем гремучая ртуть, обладает хорошей иницирующей способностью (минимальный заряд по тетрилу составляет 0,01 г), но легко перепрессовывается. Вещество является экологически чистым, поскольку в результате взрыва не образуются токсичные продукты. Триазидотринитробензол может быть получен взаимодействием спиртовых растворов азидата натрия и 2,4,6-тринитро-1,3,5-трихлорбензола по реакции



При хранении продукт медленно превращается в гексанитрозобензол, теряя иницирующую способность (например, при 50°C за 6 месяцев реакция протекает на 50%).

При более высоких температурах происходит циклизация соседних нитро- и азидогрупп. В результате образуется бензотрифуроксан — перспективное безводородное бризантное ВВ:



При 100°C реакция полностью завершается за 14 ч. В средствах инициирования триазидотринитробензол не применяется. Однако имеется ряд патентов, в которых в качестве компонентов капсюльных составов предлагается использовать соли нитро- и динитроазидофенола, например *свинцовую соль 2,4-динитро-6-азидофенола* — $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{N}_3\text{O}]_2\text{Pb}$. Но такие воспламенительные композиции не нашли практического применения.

2.4. Стифниновая кислота и ее соли

2.4.1. Свойства стифниновой кислоты

Стифниновую кислоту (тринитрорезорцин) используют для получения тринитрорезорцината свинца (ТНРС), основного стифната свинца, бариевой соли 2,4,6-тринитрорезорцина и одноосновного стифната калия (ОСК).

Стифниновая кислота ($\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_8\text{N}_3$) (формула представлена на рис. 2.16) представляет собой светло-желтые гексагональные кристаллы в виде призм, имеет молекулярную массу 245,11 г/моль и плотность монокристаллов

1,829 г/см³, температура плавления, по разным источникам, находится в диапазоне от 176 до 180°C.

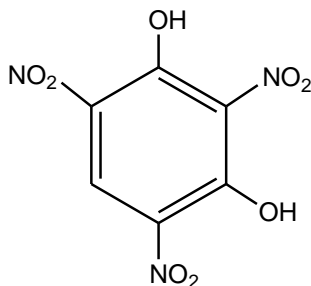


Рис. 2.16

Формула stifниновой кислоты

При ее изготовлении технический продукт имеет цвет от желто-коричневого до красно-коричневого.

Stифниновая кислота (2,4,6-тринитрорезорцин, 1,3-диокси-2,4,6-тринитробензол) обладает жгучим вкусом, слабо растворима в воде (0,69 г в 100 г воды при 25°C). Растворимость stifниновой кислоты в азотной и серной кислотах повышается с увеличением их концентрации (см. табл. 2.3).

Таблица 2.3

Растворимость тринитрорезорцина в азотной и серной кислотах

Концентрация HNO ₃ , вес %	10,67	41,49	55,9	69,57	
Растворимость, г/100г кислоты	0,034	0,125	0,35	1,37	
Концентрация H ₂ SO ₄ , вес %	6	20	50	80	92
Растворимость, г/100г кислоты	0,07	0,01	0,1	1,13	0,13

В органических растворителях stifниновая кислота более растворима, чем в воде и минеральных кислотах (см. табл. 2.4).

Таблица 2.4

**Растворимость тринитрорезорцина в органических растворителях
(в г/100г растворителя)**

Растворитель	0°C	5°C	10°C	17°C	68°C
Этиловый спирт	5,1	—	—	6,22	14,65
Бензол	—	4,5	—	—	47
Ацетон	—	—	—	313,1	—
Толуол	—	—	5,1	—	—

Тринитрорезорцин гигроскопичен, адсорбирует 2–3% воды за 100 ч из воздуха 60%-ной влажности при 25°C. С металлами и щелочами stifниновая кислота образует кислые и средние соли, которые являются опасными высокочувствительными соединениями.

Stифниновая кислота пожаро- и взрывоопасна, при быстром нагревании вспыхивает и сгорает светло-желтым пламенем без взрыва. Энергия образования тринитрорезорцина — 2063,1 кДж/кг; энтальпия образования — 2133,8 кДж/кг. Кислородный баланс stifниновой кислоты — 35,9%. Теплота

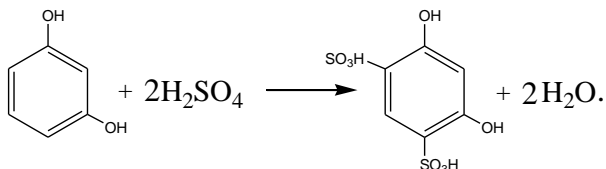
взрыва тринитрорезорцина 2952 кДж/кг (жидкая вода) и 2843 кДж/кг (вода-пар).

Фугасность (в свинцовом блоке) тринитрорезорцина — 284 см³/10 г, удельный объем продуктов взрыва — 814 л/кг, критический диаметр детонации (в стальной трубе) — 14 мм. Температура вспышки стифниновой кислоты $T_{всп} = 314^{\circ}\text{C}$. Чувствительность к удару на копре К-44-II характеризуется 50% взрывов при падении груза 5 кг с высоты 60 см (для 60 испытаний).

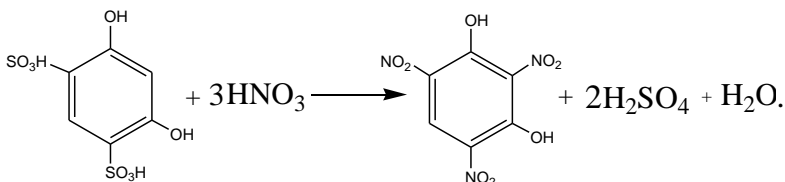
Технический продукт обычно содержит примеси моно- и динитрорезорцина, а также некоторое количество H_2SO_4 . Тринитрорезорцин, применяемый для получения ТНРС, должен иметь по ГОСТу температуру плавления не ниже 175°C и содержать нерастворимых в воде примесей не более 0,5%, золы не более 1% и H_2SO_4 не более 0,2%. Для очистки стифниновую кислоту перекристаллизовывают из воды с модулем 1:500. Такая перекристаллизация позволяет получить достаточно чистый продукт.

2.4.2. Технология изготовления стифниновой кислоты

Исходным продуктом для получения стифниновой кислоты служит резорцин (1,3-дигидроксibenзол). Прямое нитрование резорцина азотной кислотой приводит к воспламенению реакционной массы, поэтому резорцин перед нитрованием сульфатируют и переводят в менее реакционноспособный 4,6-дисульфатрезорцин по следующей реакции:



Сульфирование проводят в реакторах периодического действия, снабженных мешалкой, рубашкой и змеевиками, куда подают хладагент. В реактор заливают 98%-ную серную кислоту и при перемешивании дозируют предварительно измельченный резорцин при $30\text{--}35^{\circ}\text{C}$. Для завершения процесса сульфирования реакционную массу выдерживают при $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$ один час, затем охлаждают и нитруют меланжем при $35\text{--}40^{\circ}\text{C}$:



По окончании реакции нитрования реакционную массу выдерживают один час при той же температуре. Затем суспензию стифниновой кислоты в отработанной кислоте для снижения растворимости и увеличения выхода сливают в разбавитель, заполненный кислой промывной водой, осадок отфильтровывают, промывают водой и отправляют потребителям во влажном состоянии. Отработанная кислота вместе с промывными водами поступает на очистку.

Полученная стифниновая кислота содержит ряд примесей, в том числе динитрорезорцин, и часто имеет температуру плавления около 174°C. Примеси в стифниновой кислоте значительно снижают сыпучесть ТНРС, что делает его непригодным для объемного дозирования при снаряжении средств иницирования. Для очистки стифниновую кислоту обрабатывают содой, переводя в динатриевую соль тринитрорезорцина. Содовый раствор динатриевой соли тринитрорезорцина фильтруют, а затем подкисляют минеральной кислотой. Такая перекристаллизация позволяет получать достаточно чистый продукт. Очищенную стифниновую кислоту, минуя сушку, направляют на склад или на стадию получения ТНРС.

Технологический процесс производства стифниновой кислоты состоит из следующих операций:

- подготовка резорцина к сульфированию;
- подготовка серной и азотной кислот (или меланжа — смеси концентрированных азотной и серной кислот в соотношении примерно 9 объемных частей к 1);
- сульфирование резорцина до дисульфрезорцина;
- нитрование дисульфрезорцина до стифниновой кислоты;
- разбавление нитромассы водой, фильтрация и промывка продукта;
- сушка продукта; отбор проб на анализ;
- перекристаллизация некондиционного продукта;
- укупорка продукта и формирование партий;
- обезвреживание сточных вод.

Технологическая схема производства стифниновой кислоты представлена на схеме (рис. 2.17) [10].

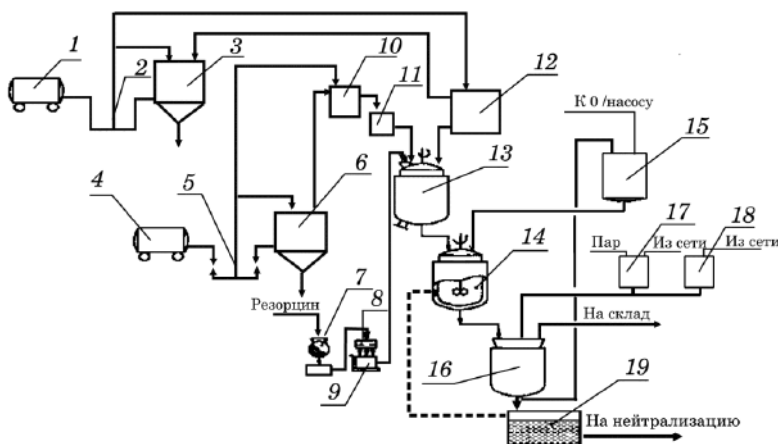


Рис. 2.17

Технологическая схема производства стифниновой кислоты:

1 — цистерна с купоросным маслом; 2, 5 — насосы; 3 — хранилище серной кислоты; 4 — цистерна с меланжем; 6 — хранилище меланжа; 7 — шаровая мельница; 8 — сито; 9 — весы; 10 — напорный бак меланжа; 11 — мерник меланжа; 12 — мерник купоросного масла; 13 — нитратор; 14 — разбавитель; 15 — вакуум-приемник; 16 — вакуум-воронка; 17 — мерник горячей воды; 18 — мерник холодной воды; 19 — ловушка.

Подготовка сырья. Перед пуском в производство плавленый резорцин тщательно измельчают в шаровой мельнице (7) с последующим просеиванием через шелковое или металлическое сито (8), далее резорцин взвешивают на автоматических весах (9) и транспортируют на технологическую площадку.

Подготовка серной и азотной кислот заключается в перекачивании их вакуум-насосами (2) и (5) из цистерн (1) и (4) в промежуточные хранилища кислот (3) и (6), и из них в мерники (11) и (12) на технологическую площадку сульфирования и нитрования.

Сульфирование резорцина. Сульфирование резорцина производят в хромоникелевом аппарате-нитраторе (13), снабженном рубашкой для охлаждения или нагревания реакционной массы и пропеллерной мешалкой. В аппарат-нитратор (13) из мерника (12) самотеком сливают серную кислоту, взятую с 6-кратным избытком по отношению к резорцину в пересчете на моногидрат, включают мешалку и в течение 30 мин загружают резорцин с помощью шнекодозатора. Температуру реакционной массы в пределах диапазона температур 25–40°C регулируют подачей холодной воды в рубашку аппарата и скоростью дозировки резорцина.

По окончании загрузки резорцина делают выдержку до установления постоянной температуры. Затем подачей горячей воды в рубашку аппарата подогревают реакционную массу до температуры 60°C и снова выдерживают в течение одного часа, после чего реакционную массу охлаждают до температуры 30°C и при включенной мешалке начинают нитрование.

Нитрование ДСР. В аппарат-нитратор (13) из мерника (11) в течение 30 мин сливают меланж, взятый с 40%-ным избытком в пересчете на моногидрат азотной кислоты. При этом поддерживают температуру реакционной массы в пределах 35–40°C. К моменту окончания слива меланжа доводят температуру реакционной массы до 50–55°C. После чего делают выдержку в течение часа, затем подачей горячей воды в рубашку аппарата подогревают реакционную массу до 60–65°C. Снова делают выдержку 30 мин, окончательно подогревают реакционную массу до 75–80°C, выдерживают 30 мин, затем охлаждают до 30°C. При резком подъеме температуры в реакторе (13) свыше 120°C производят сброс содержимого нитратора в аварийную емкость (19), наполненную водой.

Разбавление нитромассы водой. В аппарат-разбавитель (14) предварительно заливают необходимое количество кислой промывной воды из вакуум-приемника (15). Затем включают мешалку и в течение 1–1,5 ч осторожно сливают содержимое аппарата-нитратора. Для поддержания температуры 30°C в рубашку бака-разбавителя (14) подают холодную воду. После спуска реакционной массы аппарат-нитратор 13 промывают водой, которую сливают в разбавитель (14).

Далее продукт спускают на вакуум-фильтр (16), где стифниновая кислота отфильтровывается от разбавленной отработанной кислоты, которая поступает в емкость (15). После отделения стифниновой кислоты от отработанной кислоты продукт подвергают пяти водным промывкам до остаточной кислотности продукта 0,1% по серной кислоте.

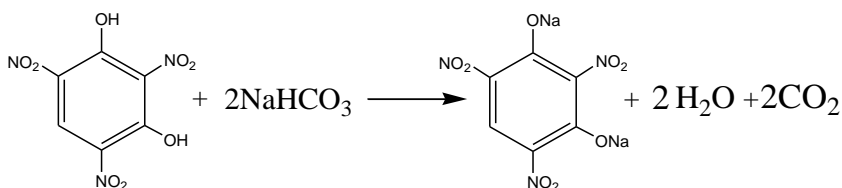
Водная промывка продукта. Вода из трубопровода поступает в мерник (18), откуда подается на вакуум-фильтр (16). Промывную воду с помощью вакуума откачивают в сборник (15). При необходимости делают последнюю промывку горячей водой с температурой 45–50°C из мерника (17). Промывную воду собирают в сборник (15) и используют для разбавления нитромассы в баке-разбавителе (14).

Сушка продукта и отбор пробы. После последней промывки чистой водой стифниновую кислоту отжимают на вакуум-фильтре (16) до влажности 20%. От каждого осаждения с вакуум-фильтра (16) отбирают пробу для определения содержания серной кислоты и влаги в количестве 20–30 г, которую помещают в сушильный шкаф.

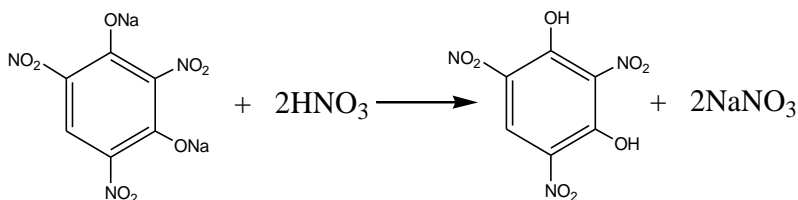
Если продукт для синтеза ТНРС не отвечает требованиям нормативной документации к стифниновой кислоте, его отправляют на стадию перекристаллизации.

Перекристаллизация продукта. Продукт, не удовлетворяющий требованиям нормативной документации по содержанию нерастворимого остатка и температуре плавления, подлежит перекристаллизации. Для этого продукт загружают в аппарат с мешалкой и заливают водой из мерника (из расчета 8 л воды на 1 кг сухого продукта), включают мешалку и загружают гидрокарбонат натрия (из расчета 0,7 кг на 1 кг сухого продукта).

Содержимое аппарата подогревается паром до температуры 80–90°C. В результате реакции



в аппарате образуется 10–15%-ный раствор стифната натрия, который отфильтровывают на вакуум-фильтре через круг из миткаля, фильтровальной бумаги и грубосуконной ткани. Профильтрованный раствор стифната натрия из приемной емкости при помощи центробежного насоса загружают обратно в аппарат-растворитель, через шланг подогревают острым паром до температуры 40–50°C. После чего включают мешалку и из мерника приливают азотную кислоту в расчете 0,6 кг моногидрата азотной кислоты на 1 кг сухого продукта. В результате реакции



между стифнатом натрия и азотной кислотой образуется стифниновая кислота и нитрат натрия (натриевая селитра) NaNO_3 . При полном высаживании продук-

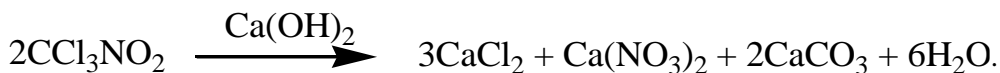
та (стифниновой кислоты) из раствора содержимое аппарата подачей холодной воды в рубашку аппарата охлаждают до температуры 20–30°C и сливают на вакуум-фильтр. На нем содержимое аппарата отфильтровывают от маточника, промывают водой, снова отфильтровывают и отбирают пробу на анализ. Продукт, удовлетворяющий требованиям нормативной документации, поступает на фасовку. Его упаковывают в мешки, изготовленные из полиэтиленовой пленки марки Т, или в картонные коробки, которые помещают в деревянные ящики. Внутреннюю поверхность картонных коробок выстилают со всех сторон пергаментом.

Оставшийся фильтрат поступает в промежуточную емкость, откуда с помощью центробежного насоса его откачивают в аппарат очистки сточных вод.

Очистка сточных вод от стифнат-ионов. Для очистки от стифнат-ионов промывных вод используют реагентный способ. Вначале определяют pH сточных вод, при необходимости добавляя серную кислоту, доводят его до значения 1,0–1,2. Затем раствор подогревают острым паром до 60–100°C, добавляют хлорную известь из расчета на 1 л стоков 15 г хлорной извести и перемешивают в течение 5–10 минут до полного обесцвечивания раствора. Хлорная известь реагирует с стифниновой кислотой по схеме:



Затем при перемешивании и температуре 60°C раствор выдерживают в течение часа, охлаждают до температуры 30°C и добавляют известь до значения pH 6,5–7,5. Под действием гидроксида кальция трихлорнитрометан (хлорпикрин) подвергается гидролизу по схеме:

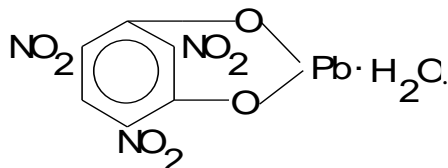


Таким образом, в сточных водах после очистки в основном содержатся соли кальция. Обезвреженные сточные воды затем поступают на дальнейшую очистку.

2.4.3. Соли стифниновой кислоты

2.4.3.1. Стифнат свинца

Стифнат свинца (тринитрорезорцинат свинца или сокращенно ТНРС):



$\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_9\text{Pb}$ имеет молекулярную массу 468,29 г/моль и является моногидратом свинцовой соли стифниновой кислоты. ТНРС является псевдоиницирующим взрывчатым веществом.

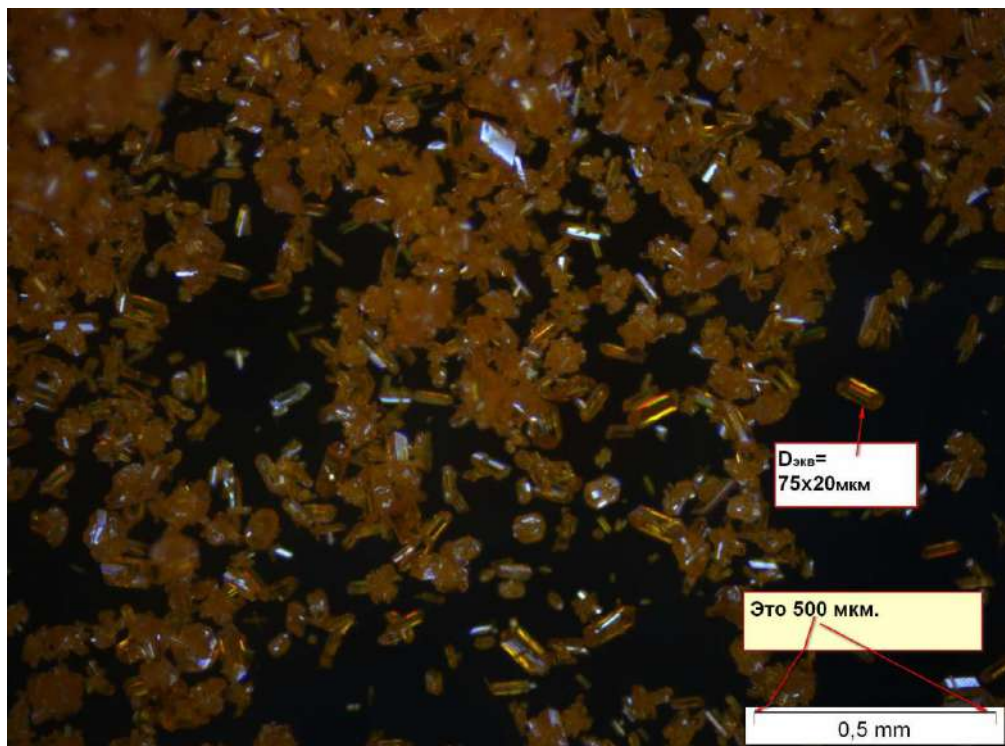


Рис. 2.18

Кристаллы ТНРС [11]

Кристаллы ТНРС имеют цвет от оранжево-желтых до темно-коричневых (рис. 2.18).

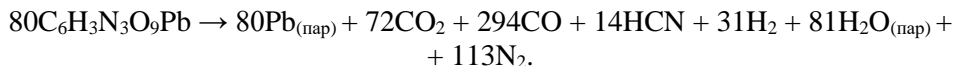
Физико-химические свойства стифната свинца. ТНРС был впервые получен шотландским химиком Дж. Стенхаусом в 1870–1871 гг. Его взрывчатые свойства подробно изучены германским химиком Герцем, который получил в 1914 г. патент (№ 285902, Германия) на его изобретение.

ТНРС образует две полиморфные формы α и β . Плотность монокристалла ТНРС равна $\rho_0 = 3,1 \text{ г/см}^3$. ТНРС растворим в этанолаmine (~ 30% с разложением) и формамиде, малорастворим в ацетоне и спирте и практически нерастворим в воде (может храниться под водой без разложения длительное время), эфире, хлороформе, бензоле и толуоле.

При действии кислот на ТНРС соль разлагается на стифниновую кислоту и соответствующую соль свинца. ТНРС может быть осажден из уксусной кислоты спиртом. Стифнат свинца разлагается водными растворами щелочей. Сухой ТНРС совместим с большинством металлов и штатных бризантных ВВ. Влажный ТНРС несовместим со свинцом, образуя основную соль. Стифнат свинца не реагирует с углекислым газом CO_2 . При нагревании выше 100°C ТНРС теряет кристаллизационную воду, при температуре около 200°C быстро разлагается, при температуре около 240°C взрывается.

Безводная свинцовая соль стифниновой кислоты обладает повышенной чувствительностью к искровому разряду. На практике безводный стифнат свинца не применяется. Регидратация безводной соли происходит при хранении ее на воздухе в течение нескольких часов.

Взрывчатые свойства ТНРС. Кислородный баланс ТНРС — +18,8%. Теплота образования ТНРС — 835 кДж/моль. Теплота взрыва — 1453 кДж/кг. Объем газообразных продуктов взрыва — 270 л/кг. Взрывчатое разложение ТНРС может быть описано уравнением:



Фугасность стифната свинца равна 130 см³/10 г, скорость детонации составляет 5200 м/с при плотности 2,9 г/см³. Бризантность ТНРС по различным оценкам составляет от 30% до 65% от бризантности тротила. Температура вспышки ТНРС $T_{\text{всп}} \approx 280^\circ\text{C}$ (при задержке 5 с). Температура начала интенсивного разложения стифната свинца $T_{\text{нир}} = 255^\circ\text{C}$ при скорости нагревания образца 5°C мин^{-1} и 275°C при скорости нагревания $20^\circ\text{C мин}^{-1}$.

Чувствительность к удару ТНРС меньше, чем у азида свинца, примерно в два раза. Чувствительность стифната свинца к трению находится между чувствительностью азида свинца и чувствительностью гремучей ртути [1]. Однако некоторые современные исследователи считают, что ТНРС менее чувствителен к трению, чем азид свинца. ТНРС чувствителен к статическому электричеству, которое легко вызывает взрывы, и легко воспламеняется от теплового импульса. Хотя ТНРС относят к ИВВ, его иницирующая способность, как практически у всех псевдоиницирующих взрывчатых веществ, незначительна.

Применение ТНРС. Применяют ТНРС в лучевых капсулях-детонаторах и электродетонаторах для повышения воспламеняемости азида свинца и его защиты от действия воды и диоксида углерода, а также в неоржавляющих воспламенительных составах капсулей-воспламенителей стрелкового оружия совместно с тетразеном и другими добавками.

2.4.3.2. Производство ТНРС

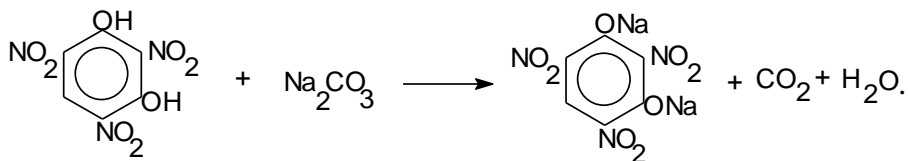
Промышленность выпускает ТНРС следующих модификаций:

- 1) кристаллический и мелкокристаллический;
- 2) флегматизированный битумом;
- 3) флегматизированный поверхностно-активным веществом (ПАВ).

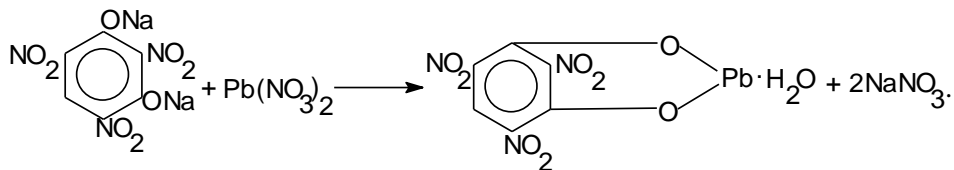
Кристаллический и мелкокристаллический ТНРС применяют в ряде конструкций запалов, где необходима повышенная восприимчивость к тепловому импульсу, два остальных вида ТНРС используют в ЭД, КД и КВ.

В целом технологическая схема производства ТНРС аналогична схеме производства азида свинца (см. рис. 2.14).

С точки зрения химических реакций технология получения ТНРС из тринитрорезорцина заключается в следующем. Вначале получают хорошо растворимую в воде династриевую соль тринитрорезорцина по реакции



Затем при взаимодействии динатриевой соли тринитрорезорцина и нитрата свинца синтезируют ТНРС:



Рассмотрим технологии получения вышеприведенных модификаций ТНРС.

Кристаллический и флегматизированный битумом ТНРС. Производство этих марок стифната свинца происходит при смешении 15%-ного раствора нитрата свинца с 4%-ным раствором стифната натрия при температуре $75 \pm 5^\circ\text{C}$ и времени выдержки 15 ± 5 мин. Полученную суспензию сливают на вакуум-воронку, где продукт промывают водой и спиртом. Кристаллический стифнат свинца снимают с воронки и отправляют на сушку и просейку.

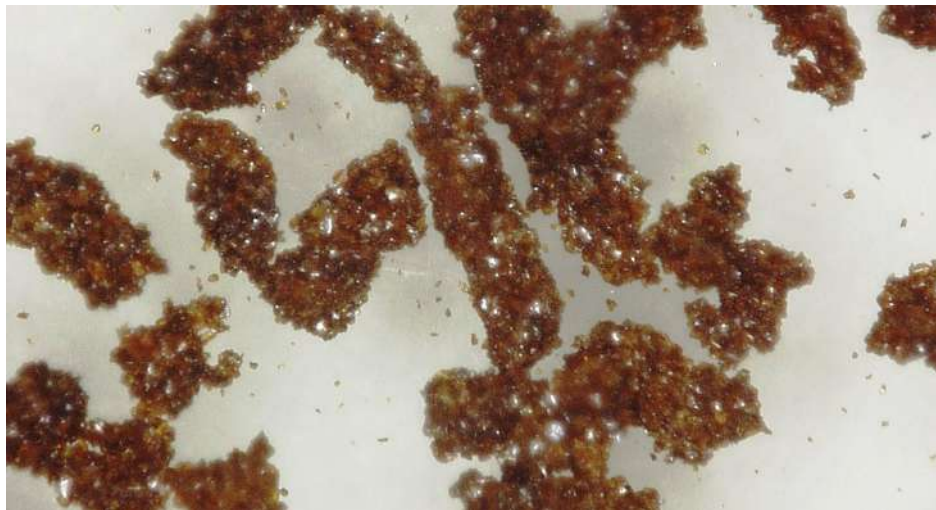


Рис. 2.19

ТНРС, флегматизированный битумом [11]

При получении ТНРС, флегматизированного битумом (рис. 2.19), отжатый продукт на воронке промывают бензольно-бутанольной смесью, после чего производят флегматизацию ТНРС раствором битума в тех же растворителях.

Технология производства рассматриваемых марок ТНРС состоит из следующих пяти стадий:

- 1) приготовление рабочих растворов;

- 2) осаждение ТНРС;
- 3) фильтрация и промывка;
- 4) сушка и просейка продукта;
- 5) комплектация партии.

Основными исходными соединениями являются: стифниновая кислота, гидрокарбонат натрия, уксусная кислота, азотнокислый свинец и этиловый спирт. Для приготовления исходных растворов и промывки готового продукта используют дистиллированную воду.

В соответствующем порядке и рассмотрим указанные стадии изготовления кристаллического и флегматизированного битумом стифната свинца. Общая технологическая схема приведена на рисунке 2.14.

Приготовление рабочих растворов. Раствор стифната натрия с массовой долей $4 \pm 0,5\%$ готовят в хромоникелевом растворителе с рубашкой и мешалкой. В растворитель (4) из мерника (3) заливают половину рассчитанного количества воды, нагревают до $70\text{--}80^\circ\text{C}$ подачей горячей воды в рубашку аппарата и при перемешивании загружают вручную навеску стифниновой кислоты. Затем к полученной суспензии приливают 10%-ный раствор гидрокарбоната натрия, перемешивают в течение 40–60 мин и приливают оставшееся количество воды. Во избежание образования основного стифната свинца раствор стифната натрия подкисляют уксусной кислотой (500 мл 75%-ной уксусной кислоты на 100 л раствора). После подкисления раствор перемешивают в течение 40–60 мин и самотеком спускают на вакуум-воронку (12). Профильтрованный раствор из вакуум-приемника (13) при помощи вакуума засасывают в мерник (6).

Осаждение стифната свинца. Стифнат свинца осаждают в отдельной кабине в хромоникелевом реакторе (7), снабженном рубашкой и механической мешалкой. Перед сливом в реактор растворы азотнокислого свинца и стифната натрия предварительно нагревают в вакуум-приемниках (13) и (15) до $65\text{--}75^\circ\text{C}$. Из мерника (5) сливают в реактор (7) раствор азотнокислого свинца и к нему при перемешивании приливают из мерника (6) раствор стифната натрия. Температура реакции $\sim 65\text{--}75^\circ\text{C}$ поддерживается подачей горячей воды в рубашку реактора.

Нормы загрузки компонентов в реактор в массовых частях (м. ч.) следующие: азотнокислый свинец — 4,17 м. ч.; стифнат натрия — 2,87 м. ч.; вода — 92,96 м. ч.

После слива растворов производят выдержку при перемешивании в течение 10–15 мин при $65\text{--}75^\circ\text{C}$ и затем охлаждают полученную суспензию до комнатной температуры. Содержимое реактора (7) сливают на вакуум-воронку (8). Маточный раствор отсасывают в аппарат разложения (11), а осадок стифната свинца промывают на фильтре два раза водой и затем один раз спиртом. На каждую промывку используют 8,3 массовой части воды и 1 массовую часть спирта на 1 массовую часть стифната свинца. Промывка водой осуществляется через реактор (7). С воронки вакуум-фильтра (8) стифнат свинца переносят на стол раскладки специальным подъемным приспособлением, где высыплют его на лоток. Лоток со стифнатом свинца переносят в кабину раскладки (9) и затем направляют на сушку в сушильный шкаф (10).

При получении *флегматизированного битумом ТНРС* продукт на вакуум-воронке (8) после обезвреживания спиртом промывают смесью толуола с бутанолом и вводят флегматизатор (раствор битума в смеси толуола с бутанолом в соотношении 1:3,75:1,25) с температурой 45–55°C. После выдержки в течение 1 мин маточный раствор отсасывают в аппарат разложения (11). В готовом продукте содержание битума должно составлять 3–4,5%. ТНРС, содержащийся в маточном растворе и промывных водах, разлагают содой или щелочью в аппарате (11).

Сушка, просейка тринитрорезорцина свинца и комплектация партии. Стифнат свинца сушат до влажности не более 0,5% в вакуум-сушильном шкафу (10) с паровым или водяным обогревом при 60–70°C и вакууме не ниже 800 гПа (600 мм рт. ст.). Продолжительность сушки до 2 ч. Высушенный стифнат свинца переносят в отдельную кабину, где производят ссыпку и просеивание продукта на шелковом сите № 9–11.

Затем стифнат свинца помещают в картонные коробки и переносят в погреб хранения.

Уничтожение остатков ТНРС. Маточные и промывные воды, содержащие $Pb(NO_3)_2$, фильтры, отсежки ТНРС после завершения операции осаждения загружают в бак разложения (11). Суспензию обрабатывают щелочным раствором при нагревании, затем фильтруют через вакуум-фильтр. Осадок производных свинца снимают с фильтра и уничтожают. Определяют рН фильтрата, при необходимости доводят его до 1,0–1,2 добавлением серной кислоты. Дальнейшее обезвреживание фильтрата аналогично *очистке сточных вод от стифнат-ионов*.

Мелкокристаллический стифнат свинца и ТНРС, флегматизированный ПАВ — сульфанолам. При получении *мелкокристаллического ТНРС* используют 10%-ный раствор стифната магния и 10%-ный раствор нитрата свинца (концентрация растворов является расчетной на сухое вещество). Для того чтобы избежать образования основных солей стифната свинца (основной стифнат свинца будет рассмотрен ниже), раствор стифната магния подкисляют уксусной кислотой из расчета 500 мл 75%-ной уксусной кислоты на 100 л раствора. В 10%-ный раствор стифната свинца, нагретый до температуры $75 \pm 5^\circ C$, дозируют 10%-ный раствор стифната магния. После 15 мин выдержки при этой температуре суспензию сливают на вакуум-воронку, где промывают водой и спиртом.

Получение ТНРС, флегматизированного сульфанолам (ПАВ). ТНРС, флегматизированный сульфанолам, представлен на рисунке 2.20. Процесс осаждения аналогичен процессу получения мелкокристаллического продукта. После окончания синтеза и фильтрации, продукт на воронке заливают 2%-ным раствором сульфанола (поверхностно-активное вещество (ПАВ), алкилбензолсульфонат, смесь изомеров натриевых солей алкилбензолсульфокислот с общей формулой $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$) при отсутствии разряжения. После небольшой выдержки флегматизатор отжимают в вакуум-приемник (11), а полученный продукт (ТНРС) на воронке промывают спиртом.

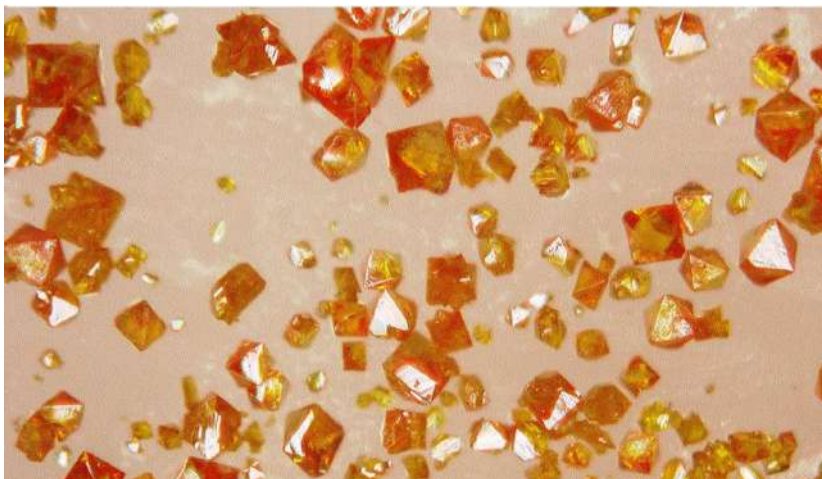


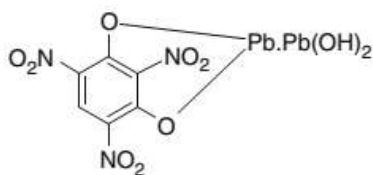
Рис. 2.20

THPC, флегматизированный сульфоном [11]

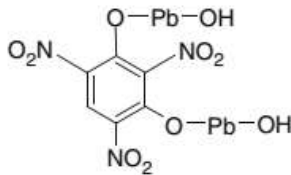
Отметим, что функция ПАВ сводится к частичному снижению межфазного натяжения на границе раздела фаз. Такие системы, называемые микроэмульсиями, обладают очень высокой агрегативной устойчивостью. И благодаря крайне низкому значению межфазного натяжения система имеет минимум свободной энергии и термобарически стабильна. Другое важнейшее свойство сульфонола — то, что он антистатик. В присутствии сульфонола продукт получается сыпучим и менее чувствительным к электростатике.

2.4.3.3. Основной стифнат свинца

Стифнат свинца образует ряд основных солей, из которых только одноосновный стифнат свинца имеет практическое значение (обычно его называют основным стифнатом свинца). Считается, что основной стифнат свинца впервые был получен немецким химиком-органиком И. П. Гриссом в 1874 г. В литературе встречаются у разных авторов две формулы основного стифната свинца:



Формула 1



Формула 2

Достоверность обеих формул считается одинаковой.

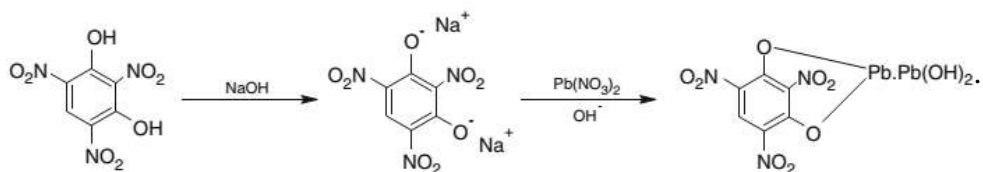
По данным рентгеноструктурного анализа, основной стифнат свинца существует в трех полиморфных формах: желтой орторомбической α с $\rho = 4,05 \text{ г/см}^3$, красной алмазоподобной β с $\rho = 4,06 \text{ г/см}^3$ (по другим данным, $\rho = 4,12 \text{ г/см}^3$) и аморфной желтой γ с $\rho = 4,13 \text{ г/см}^3$ [6]. В литературе приведены

результаты изучения свойств только двух полиморфных форм основного ТНРС: красных призм ($\rho = 4,06 \text{ г/см}^3$) и желтых игл ($\rho = 3,88 \text{ г/см}^3$).

Основной стифнат свинца практически нерастворим в воде и органических растворителях, но хорошо растворим в водных растворах ацетата аммония. Основной стифнат свинца так же, как и ТНРС, не гигроскопичен. Он совместим с алюминием, медью и ее сплавами, а также с окислителями. Основной стифнат свинца может длительное время храниться под водой без изменения свойств. Разлагается кислотами и щелочами аналогично ТНРС.

Взрывчатые свойства основного стифната свинца. Основной стифнат свинца высокочувствителен к электростатическому разряду. Чувствительность к удару и трению основной соли близка к чувствительности к механическим воздействиям ТНРС. Для желтой формы основного стифната свинца температура вспышки при пятисекундной задержке $\sim 280^\circ\text{C}$ и $\sim 287^\circ\text{C}$ для красной. Основной стифнат свинца имеет $T_{\text{нир}} \sim 240^\circ\text{C}$ при скорости нагревания 5 град/мин .

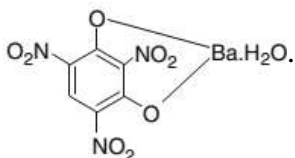
Получают основной стифнат свинца в результате взаимодействия стифната натрия с нитратом свинца в щелочной среде:



Применение основного стифната свинца. Основной стифнат свинца входит в состав ряда воспламенительных составов, в том числе ударных и наковальных. Например, штатный ударный воспламенительный состав стран НАТО NOL 130 представляет собой механическую смесь 40% основного стифната свинца, 20% азида свинца, 2% тетразена, 15% сульфида сурьмы (III) (Sb_2S_3) и 20% нитрата бария.

2.4.3.4. Стифнат бария

Впервые стифнат бария (*бариевая соль 2,4,6-тринитробензол-1,3-диола, бариевая соль 2,4,6-тринитрорезорцина, ТНРБ*) был получен И. П. Гриссом в 1874 г. Структурная формула стифната бария имеет вид



Физико-химические свойства стифната бария. Стифнат бария образует одну безводную форму и две гидратные: моногидрат и тригидрат. Наибольшее практическое применение в мировой практике получил моногидрат ТНРБ. Моногидрат ТНРБ существует в трех полиморфных формах: желтой лабильной, желтой стабильной ($\rho = 2,625 \text{ г/см}^3$) и красной ($2,58 \text{ г/см}^3$). Температура вспышки при пятисекундной задержке желтой стабильной соли 356°C , красной

соли 361°C, безводной соли 346°C. Красная соль лабильна и легко переходит в желтую форму в кислой среде, при наличии большого количества растворителя в осадке соли или в присутствии стифниновой кислоты. Красная форма ТНРБ умеренно растворима в кипящей воде и нерастворима в органических растворителях. Желтый ТНРБ растворим в воде в несколько раз меньше красной соли. Тригидрат РНРБ образует иглы желтого цвета, которые лучше растворимы в воде, чем красный моногидрат. Тригидрат теряет два моля воды при 105°C и переходит в красный моногидрат. Моногидрат труднее дегидратируется, чем ТНРС, и теряет оставшуюся воду только при нагревании не ниже 170°C. Безводная форма ТНРБ нестабильна на воздухе и при стоянии превращается в моногидрат, который термически устойчив и теряет только 0,1% массы при выдержке в течение двух часов при 160°C.

Взрывчатые свойства ТНРБ. Стифнат бария менее чувствителен к удару и к лучу огня, чем азид свинца и ТНРС. Бризантность ТНРБ меньше ТНРС.

Получение ТНРБ. Способ получения технического ТНРБ аналогичен способу получения технического ТНРС. Синтез ведут при взаимодействии водного раствора стифната магния с водорастворимой солью бария (нитратом, хлоридом или ацетатом) при 60–85°C. Продукт выпадает в виде тригидрата, который переводят в моногидрат медленным добавлением разбавленной азотной кислоты.

Для получения товарного ТНРБ рекомендуют вести осаждение в присутствии КМЦ или проводить синтез стифната бария в присутствии смеси водорастворимого катионного сополимера Рel (полиэлектролита AS-3605) и КМЦ. В том и другом случае продукт обладает высокой сыпучестью.

Области применения ТНРБ. ТНРБ начал применяться в средствах инициирования в сороковых годах XX века. Стифнат бария используют в воспламенительных и замедлительных составах и как компонент составов электровоспламенителей.

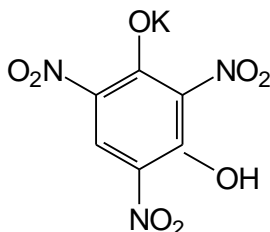
2.4.3.5. Одноосновный стифнат калия

В настоящее время, как мы уже отмечали в главе 1, перед производителями инициирующих ВВ и средств инициирования стоит задача существенного уменьшения содержания вредных для человека и окружающей среды продуктов, возникающих при стрельбе, без ухудшения энергетических и баллистических характеристик. Данная задача особенно актуальна при стрельбе в закрытых помещениях, тирах, при использовании спортивных, охотничьих, строительно-монтажных и других патронов.

Поскольку калий является биометаллом, то он малотоксичен, в отличие от ртути, свинца и бария. Соли калия и энергонасыщенных кислот являются перспективными «зелеными» ИВВ, не наносящими вред окружающей среде и здоровью человека и позволяющими создать экологичные средства инициирования. Одним из продуктов для гражданских малотоксичных воспламенительных составов является одноосновный стифнат калия.

Одноосновный стифнат калия ($C_6H_2N_3O_8K$) имеет молекулярную массу 283 г/моль. Кислая калиевая соль стифниновой кислоты (однозамещенный стифнат калия, монокалиевая соль стифниновой кислоты, ОСК) представляет

собой соломенно-желтые непрозрачные кристаллы, гидрат стифната калия — желтые прозрачные кристаллы. Структурная формула одноосновного стифната калия имеет вид



Одноосновный стифнат калия является малотоксичным псевдоинициирующим взрывчатым веществом.

Физико-химические и взрывчатые свойства одноосновного стифната калия. ОСК растворим в диметилформамиде (ДМФА), умеренно растворим в воде. ОСК совместим с металлами и солями, используемыми в средствах инициирования. Одноосновный стифнат калия разлагается щелочами и минеральными кислотами. Плотность монокристалла ОСК $\rho = 2,01 \text{ г/см}^3$. Кислородный баланс ОСК минус 31,1%. ОСК термически устойчив.

Одноосновный стифнат калия теряет кристаллизационную воду при температуре выше 60°C . Технический продукт выдерживает нагревание до 100°C в течение длительного времени.

Температура вспышки ОСК $\sim 230^\circ\text{C}$ (при задержке 5 с). Теплота образования калиевой соли $-159,5 \text{ ккал/моль}$ (-2355 кДж/кг), теплота взрыва 664 ккал/кг (2780 кДж/кг). Чувствительность к удару (на копре К-44-I): нижний предел (0% взрывов) — 100 мм; верхний предел (100% взрывов) — 250 мм. Чувствительность к трению ОСК на копре К-44-III соответствует чувствительности к ударному трению современных мощных БВВ (нижний предел к трению 940 кг/см^2 (92 МПа)). Одноосновный стифнат калия легко электризуется.

Области применения одноосновного стифната калия. ОСК предназначен для приготовления малотоксичных ударных воспламенительных составов, используемых в КВ к патронам спортивно-охотничьего оружия.

Технология изготовления одноосновного стифната калия. Технологическая схема производства ОСК аналогична схеме производства азида свинца (см. рис. 2.14).

Приготовление раствора гидроксида калия. В бак-растворитель (1) заливают необходимый объем воды и загружают навеску гидроксида калия. Полученный раствор перемешивают до полного растворения щелочи и сливают на воронку вакуум-фильтра (14) для фильтрации. Отфильтрованный раствор гидроксида калия заливают из вакуум-приемника (15) в мерник (5).

Приготовление раствора сульфанола. В реактор (4) подают воду, заливают необходимый объем раствора сульфонола, включают мешалку и перемешивают раствор в течение 10 мин. Полученный раствор сульфанола фильтруют через вакуум-фильтр (12) и закачивают в мерник (6) из вакуум-приемника (13).

Осаждение продукта. В бак осаждения (7) заливают 10 л воды, включают мешалку и загружают навеску стифниновой кислоты. Затем дозировочным насосом дозируют вторую порцию воды (10 л). Полученный раствор стифниновой кислоты нагревают при перемешивании до температуры 75°C.

При достижении заданной температуры в баке осаждения автоматически открывается клапан на линии подачи раствора гидроксида калия и раствор сливается за один прием из мерника (5) в бак осаждения (7). Реакционную массу нагревают до температуры 80–85°C и выдерживают при этой температуре и включенной мешалке в течение 30 мин. По окончании времени выдержки реакционной массы автоматически открываются: спускное отверстие бака осаждения (7), клапан слива из бака осаждения на воронку вакуум-фильтра установки фильтрации, сушки, рассыпки (ФСР) (16), клапан слива из воронки вакуум-фильтра в бак разложения (11) и клапан на линии подачи вакуума на воронку. В результате производится слив маточника с продуктом на воронку, одновременный отсос маточника с поверхности продукта и подача маточного раствора в бак разложения.

Фильтрация, промывка, обработка, сушка и рассыпка продукта. Промывку продукта на воронке производят в три этапа. Первую промывку осуществляют через бак осаждения. Воду подают с помощью дозировочного насоса в бак осаждения в течение одной минуты. Вода смывает остатки продукта в баке осаждения и сливается на воронку с продуктом. Две промывки продукта на воронке осуществляют подачей воды в течение 2 минут при включенном разрежении. Промывные воды отсасываются в бак разложения (11). По окончании промывки разрежение выключают и производят обработку продукта раствором сульфонола и спиртом. На воронку установки ФСР подают раствор сульфонола из мерника (6), выдерживают на воронке на поверхности продукта в течение 2 минут и отсасывают с поверхности. Затем продукт на воронке заливают шестью литрами спирта. Спирт выдерживают на поверхности продукта не менее 2 минут и затем отсасывают с поверхности ОСК в бак-сборник установки ФСР. Затем содержимое бака-сборника подают в бак разложения (11).

По окончании промывки автоматически отводится крышка установки ФСР и подводится зонт для сушки продукта при разрежении не менее 0,22 кгс/см². В рубашку аппарата подается горячая вода, а в аппарат ФСР подается горячий воздух. Производится сушка продукта при температуре на входе не менее 80°C, на выходе не менее 42°C в течение 30–50 мин. Если температура на выходе из аппарата ФСР не достигает 42°C, то время сушки продлевается до 70 мин. Регулировка температуры в аппарате ФСР происходит автоматически.

По истечении времени сушки отключается подача горячего воздуха и горячей воды, зонт автоматически отводится. К установке ФСР подводится емкость, воронка установки опрокидывается и продукт сыпается в емкость. При сыпке продукт рассеивается через проволочную сетку из нержавеющей стали. Емкость с продуктом подводится к аппарату рассыпки, продукт сыпается в аппарат, откуда с помощью вибратора рассыпается в транспортные емкости. За работой механизмов аппарата ФСР оператор наблюдает дистанционно по мониторам промышленной телевизионной установки, а за ходом технологического процесса — по мнемосхеме и сообщениям, которые отображаются на панели оператора.

Уничтожение остатков ОСК. Фильтры, отсевики ОСК после завершения операции осаждения загружают в бак разложения (11). Определяют pH фильтрата в баке разложения (11), доводят его до 1,0–1,2 добавлением серной кислоты. Дальнейшее обезвреживание фильтрата аналогично *очистке сточных вод от стифнат-ионов*.

Вопросы к главе 2

1. Химические свойства гремучей кислоты.
2. Механизм образования гремучей ртути из азотнокислого раствора ртути и этилового спирта.
3. Физические и химические свойства гремучей ртути.
4. Взрывчатые свойства гремучей ртути.
5. Производство гремучей ртути в стеклянной аппаратуре.
6. Получение гремучей ртути в металлической аппаратуре.
7. Уничтожение отходов гремучей ртути.
8. Какие существуют классы неорганических азидов?
9. История открытия азотистоводородной кислоты.
10. Методы получения HN_3 и ее солей.
11. Строение и свойства азотистоводородной кислоты.
12. Свойства азидов щелочных и щелочноземельных металлов.
13. Производство семиоксида (заиси) азота.
14. Свойства и технология получения амида натрия.
15. Получение азидата натрия по методу Вислиценуса.
16. Получение азидата натрия из гидразина и этилнитрита.
17. Физико-химические и взрывчатые свойства азидата свинца.
18. Производство декстринового азидата свинца.
19. Получение кристаллического азидата свинца.
20. Свойства азидата серебра и области его применения.
21. Азид таллия как термостойкое ИВВ для космических исследований.
22. Достоинства и недостатки различных видов промышленного азидата свинца.
23. Способы получения органических азидов.
24. Свойства стифниновой кислоты.
25. Технология производства стифниновой кислоты.
26. Очистка сточных вод от стифнат-ионов.
27. Свойства стифната свинца.
28. Технология производства кристаллического и битумного стифнатов свинца.
29. Технология производства мелкокристаллического стифната свинца.
30. Области применения ТНРС.
31. Свойства и области применения основного стифната свинца.
32. Свойства и области применения стифната бария.
33. Свойства и области применения одноосновного стифната калия.

Список литературы к главе 2

1. *Багал, Л. И.* Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. — М. : Машиностроение, 1975. — 456 с.
2. *Андреев, К. К.* Теория взрывчатых веществ / К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. — М. : Оборонгиз, 1960. — 596 с.
3. *Лобойко, Б. Г.* Молекулярное строение и чувствительность к удару азотосодержащих гетероциклических соединений / Б. Г. Лобойко, Н. В. Гармашева, Б. В. Литвинов // *Литвинов, Б. В.* Избранные труды. — Снежинск : Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 2014. — С. 294–302.
4. *Бубнов, П. Ф.* Иницирующие взрывчатые вещества. Часть 1. — М. : Оборонгиз, 1940. — 324 с.
5. *Барашков, Г. К.* Использование законов межэлементных взаимодействий для механизмов некоторых заболеваний человека / Г. К. Барашков, Л. И. Зайцева // Биомедицинская химия. — 2008. — Т. 54, вып. 3. — С 266–277.
6. *Matyas, R.* Primary Explosives / R. Matyas, J. Pachman. — New York, Dordrecht, London : Springer-Verlag, 2013. — 338 p.
7. *Илюшин, М. А.* Энергонасыщенные вещества для средств инициирования / М. А. Илюшин, И. В. Целинский, А. А. Котомин, Ю. Н. Данилов. — СПб.: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2013. — 177 с.
8. *Fedoroff, B. T.* Encyclopedia of Explosives and Related Items / B. T. Fedoroff, O. E. Sheffield, S. M. Kaye. — New Jersey : Picatinny Arsenal, 1960–1983.
9. *Молодец, А. М.* Уравнение состояния азида серебра и расчет его ударных адиабат / А. М. Молодец, Ю. Н. Журавлев // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 4. — С. 114–119.
10. *Злобин, В. А.* Оборудование и технологические схемы производств энергонасыщенных материалов / В. А. Злобин, В. Ю. Авдеев. — Самара : СамГТУ, 2009. — 124 с.

ГЛАВА 3. ДРУГИЕ КЛАССЫ ИНИЦИИРУЮЩИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Имеется много эффективных и менее токсичных иницирующих взрывчатых веществ по сравнению со штатными ИВВ (гремучей ртутью, азидом и стифнатом свинца) и среди других классов энергонасыщенных материалов. Рассмотрим некоторых представителей этих веществ, которые нашли применение в средствах иницирования.

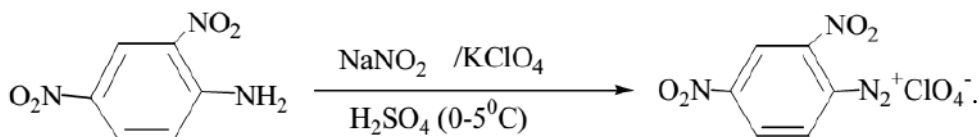
3.1. Соли диазония

Ароматические амины при взаимодействии с нитритом натрия в кислой среде образуют сравнительно устойчивые соли катиона диазония, многие из которых являются энергоемкими соединениями.

Для справки: **диазосоединения** — общее название органических веществ, содержащих группировку из двух атомов азота, связанную с одним атомом углерода; по существу, термин «диазосоединения» относится к разным классам соединений. Так, например, рассматриваемые соли диазония представляют класс диазосоединений, образующихся при диазотировании ароматических аминов.

Соли диазония с анионами различных кислот широко исследованы, поскольку представляют собой важные полупродукты органического синтеза. Соли диазония с анионами-окислителями обладают взрывчатыми свойствами, причем практически все перхлораты арилдиазония — ИВВ.

Высокую иницирующую способность, сочетающуюся с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками, имеет **2,4-динитродиазобензолперхлорат** (**2,4-динитрофенилдиазоний перхлорат**, **ПДДБ**). ПДДБ был впервые получен в СССР в 1930-х гг. диазотированием 2,4-динитроанилина нитритом натрия в среде серной кислоты с последующим добавлением перхлората калия:



2,4-Динитродиазобензолперхлорат является эффективным ИВВ, обладая следующими свойствами: $T_{\text{всн},5\text{с}} = 215^\circ\text{C}$; $\rho = 1,65 \text{ г/см}^3$. Минимальный заряд ПДДБ по тетрилу 0,014 г (для сравнения, у гремучей ртути — 0,35 г, а у азид свинца — 0,025 г), по гексогену 0,007 г.

Чувствительность к трению на копре К-44-III ~ 73 МПа, чувствительность к удару на копре К-44-I: 0% взрывов — 4 см, 100% взрывов — 10 см. Чувствительность к лучу огня: 100% вспыхек — 5 см, 100% отказов — 25 см.

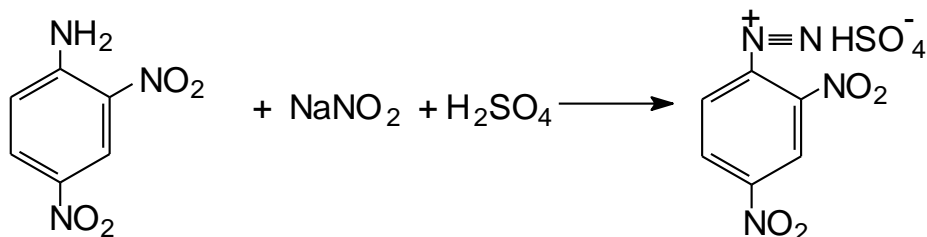
2,4-динитродиазобензолперхлорат разлагается на свету, однако продукты фотораспада образуют светозащитную пленку, поэтому распадается только поверхностный слой и иницирующая способность заряда не изменяется. Про-

дукт термически стоек: взрывчатые свойства вещества сохранялись после выдержки зарядов в течение двух лет при 80°C.

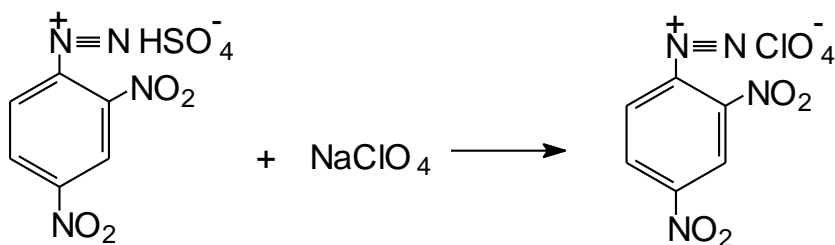
В 1930-е гг. динитродиазобензолперхлорат успешно прошел опытную проверку как ИВВ для промышленных КД № 8. В последующие десятилетия делались неоднократные попытки найти практическое применение перхлорату фенилдиазония как малотоксичному ИВВ для коммерческих КД и ЭД. Однако широкому использованию ПДДБ мешают два существенных недостатка:

- гигроскопичность;
- технический продукт перепрессовывается.

В последние годы ПДДБ получают в два этапа. Вначале реакцию диазотирования проводят в серной кислоте:



2,4-динитроанилин



2,4-динитродиазобензолперхлорат

Затем, не выделяя из раствора сернокислую соль диазония, к реакционной массе добавляют хлорную кислоту или перхлорат натрия. 2,4-динитродиазобензолперхлорат выпадает из сернокислого раствора в виде кремового осадка, который промывают водой и спиртом, затем сушат.

Из-за наличия в составе молекулы 2,4-динитродиазобензолперхлората биологически активного аниона хлорной кислоты, вызывающего мутации, эту соль нельзя отнести к экологически безопасным ИВВ.

3.2. Оксидиазосоединения

Аминофенолы при диазотировании образуют хинондиазиды, которые могут существовать как в виде диазокетонов, так и в виде циклических изомеров производных 1,2,3-оксадиазола. Многие оксидиазофенолы проявляют взрывчатые свойства. Наибольшее практическое значение как ИВВ в ряду диазофенолов имеет **2-диазо-4,6-динитрофенол**, $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_5$ (**диазодинитрофенол**, **4,6-**

динитрохинондиазид-2, ДДНФ, dinol, DDNP). ДДНФ впервые был получен в 1858 г. И. П. Гриссом. Взрывчатые свойства этого соединения впервые были изучены немецким химиком и инженером, сотрудником прусского военного ведомства Ленце (который первым синтезировал гексоген) в 1892 г.

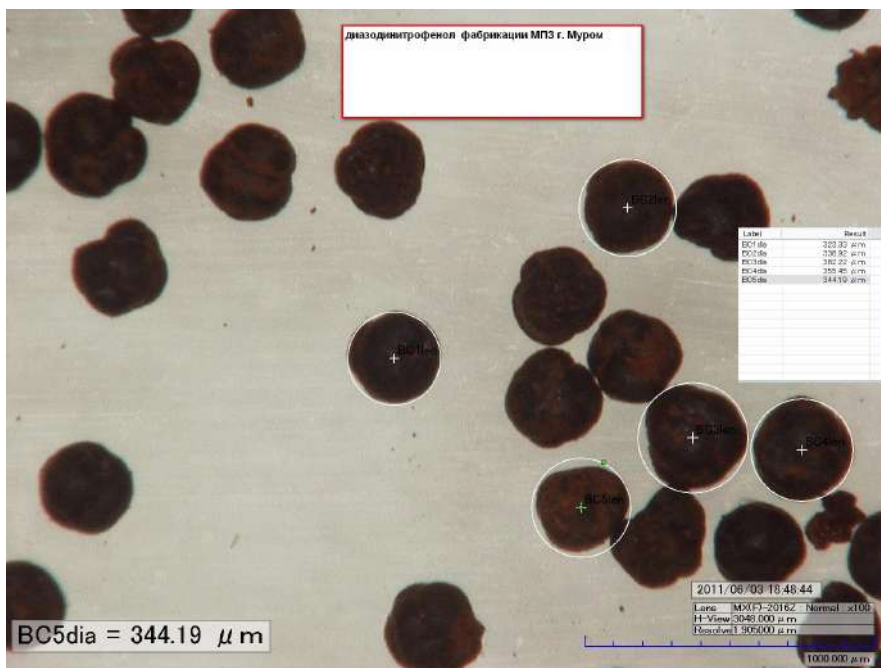
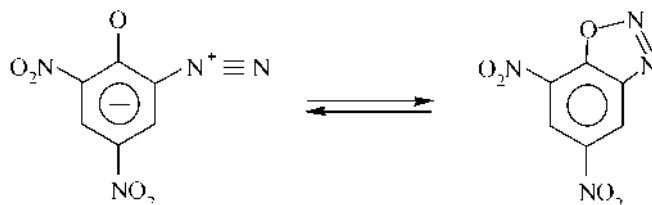


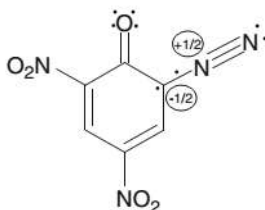
Рис. 3.1

Кристаллы диазодинитрофенола [1]

Физико-химические свойства ДДНФ. ДДНФ имеет молекулярную массу 210,1 г/моль, кислородный баланс отрицателен и составляет 60,9%. Кристаллы ДДНФ имеют цвет от желтого до коричневого (рис. 3.1). Для ДДНФ в литературе предложены как открытая, так и циклическая структуры диазофенольного фрагмента:



Согласно квантово-химическим расчетам и результатам рентгеноструктурного анализа наиболее вероятной для этого соединения является следующая открытая структура:



Плотность монокристаллов ДДНФ $\rho_{\text{мнск}} = 1,719 \text{ г/см}^3$, теплота образования — 321 кДж/моль. Вещество плавится с разложением при 157–158°C. Дидазодинитрофенол негигроскопичен, незначительно растворим в воде, растворим в метаноле и этаноле, легко растворим в ацетоне, нитроглицерине, нитробензоле, анилине, пиридине и уксусной кислоте.

Для очистки продукта от примесей ДДНФ можно перекристаллизовывать из нитробензола. Продукт устойчив при хранении под водой в течение длительного времени, в то же время на солнечном свете темнеет. ДДНФ не реагирует с минеральными кислотами на холоде, но разлагается на нем горячей серной кислотой и разбавленными щелочами. При разложении выделяется азот. ДДНФ количественно реагирует с азидом натрия, в результате реакции с которым образуется 2-азидо-4,6-динитрофенол и газообразный азот. Эту реакцию можно использовать для количественного анализа технического продукта.

ДДНФ совместим с большинством энергетических и конструкционных материалов, несовместим с азидом свинца. ДДНФ стабилен длительное время при максимальной стандартной температуре хранения 60°C, но быстро разлагается при температурах выше 100°C.

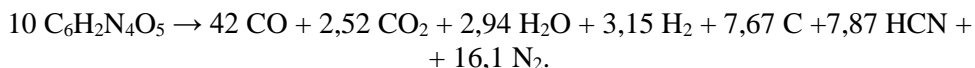
ДДНФ является биологически активным веществом. Например, продукт стимулирует иммунный ответ организма, который способствует развитию аллергического синдрома у человека.

Взрывчатые свойства ДДНФ. Бризантность ДДНФ составляет ~ 95% от бризантности ТНТ, фугасность в свинцовом блоке равна 326 см³/10 г. Минимальный заряд по тетрилу равен 0,13 г, то есть меньше, чем у гремучей ртути. Но стоит отметить, что ДДНФ имеет преимущество перед азидом свинца при инициировании таких малочувствительных БВВ, как пикрат аммония. ДДНФ перепрессовывается при плотности более 1,3 г/см³.

Температура вспышки дидазодинитрофенола при пятисекундной задержке $T_{\text{всп}} = 175\text{--}180^\circ\text{C}$.

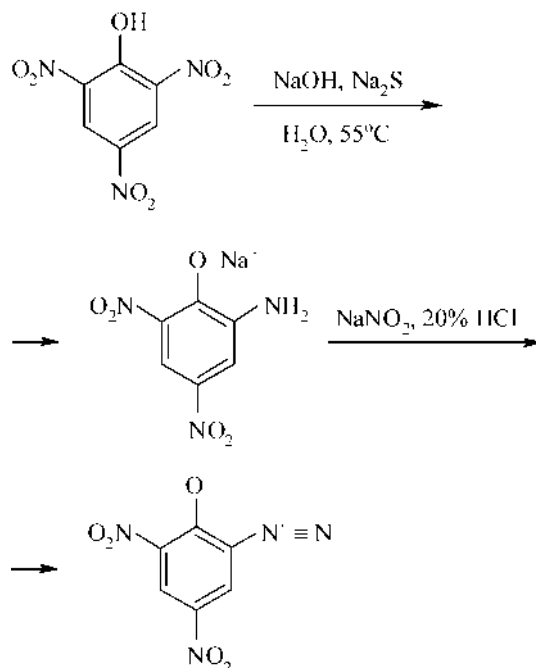
Чувствительность ДДНФ к трению на копре К-44-III ~ 60 МПа. Чувствительность к удару на копре К-44-I: 0% взрывов — 16 см. Чувствительность к лучу огня: 100% всплеск — 5 см, 100% отказов — 15 см.

Скорость детонации ДДНФ — 4400 м/с при плотности заряда 0,9 г/см³, 6600 м/с при плотности заряда 1,5 г/см³ и 6900 м/с при плотности заряда 1,6 г/см³. Взрывчатое разложение ДДНФ описывается следующим уравнением:



Основными продуктами взрыва являются монооксид углерода, углерод (сажа), цианистый водород и азот.

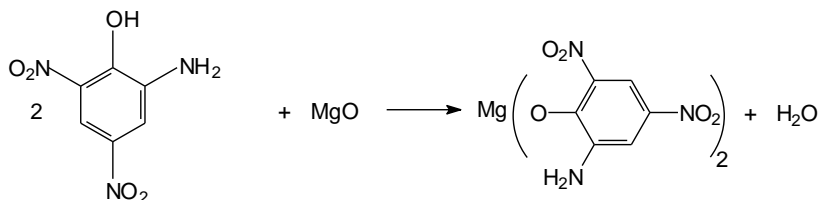
Получение ДДНФ. Исходным продуктом для получения ДДНФ является 2-амино-4,6-динитрофенол (пикраминовая кислота), которую в промышленности синтезируют путем частичного восстановления тринитрофенола (пикриновой кислоты) сульфидом натрия. При диазотировании пикраминовой кислоты нитритом натрия в разбавленной серной или соляной кислоте образуется ДДНФ. Общая схема синтеза ДДНФ из пикриновой кислоты представлена следующими уравнениями:



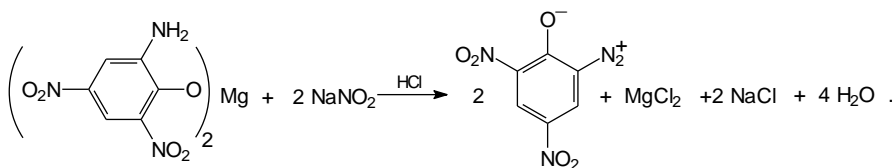
Целевой продукт выпадает из реакционной массы в виде красно-коричневого осадка. Сырьевая база ДДНФ достаточно широка, поскольку исходное вещество — пикраминовая кислота — является товарным продуктом (применяется в синтезе азокрасителей, предназначенных для окрашивания шерсти и шелка). Пикраминовая кислота плавится при 169°C . При нагревании и механическом воздействии кислота взрывается и при этом обладает мощным бризантным действием.

Применение ДДНФ. Диазодинитрофенол нашел применение в качестве преобразователя перехода горения в детонацию электрических и неэлектрических систем инициирования. Применяется также в КД и ЭД для угольной промышленности в США и Китае (что объясняется требованием представителей угольной промышленности снизить содержание свинца в коксующемся каменном угле). Кроме того, ДДНФ используется в качестве компонента малотоксичных ударных составов КВ к патронам гражданского стрелкового оружия, в том числе спортивного и охотничьего.

Производство ДДНФ [1]. В промышленности ДДНФ получают в две стадии. На первой стадии синтезируют из товарной пикраминовой кислоты пикрамат магния по схеме:



Затем при взаимодействии пикрамата магния с нитритом натрия в среде соляной кислоты получают ДДНФ:



Технологический процесс производства ДДНФ периодический, в соответствии с технологической схемой (рис. 3.2) он состоит из следующего ряда операций.

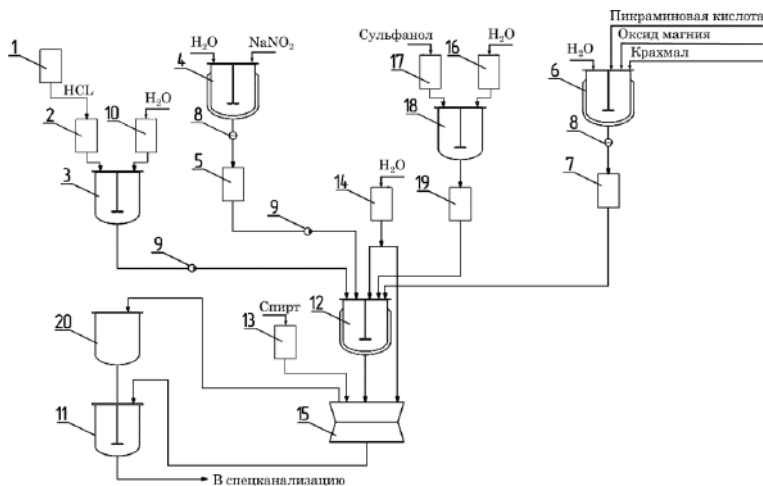


Рис. 3.2

Технологическая схема производства ДДНФ:

1 — емкость транспортная; 2 — мерник соляной кислоты; 3 — мерник раствора соляной кислоты; 4 — реактор получения раствора нитрита натрия; 5 — мерник раствора нитрита натрия; 6 — реактор получения раствора пикрамата натрия; 7 — мерник раствора пикрамата натрия; 8 — друк-фильтр; 9 — насос-дозатор; 10 — напорный бак меланжа; 11 — бак разложения; 12 — бак осаждения; 13 — мерник спирта; 14 — мерник воды; 15 — вакуум-фильтр; 16 — мерник воды; 17 — мерник сульфонола; 18 — реактор получения раствора сульфонола; 19 — мерник раствора сульфонола; 20 — вакуум-приемник декантированного маточника.

Приготовление раствора соляной кислоты. В мерник раствора соляной кислоты (3) заливают половину необходимого объема дистиллированной воды из мерника (10). Из емкости (1) в мерник соляной кислоты (2) заливают товарную соляную кислоту, затем из мерника соляной кислоты (2) сливают необходимый объем кислоты в мерник раствора соляной кислоты (3). После этого в мерник (3) подают вторую половину дистиллированной воды из мерника (10) и полученный раствор перемешивают.

Приготовление раствора нитрита натрия. В реактор для получения раствора нитрита натрия (4) (рис. 3.3) заливают очищенную воду или конденсат и загружают навеску нитрита натрия. Содержимое реактора (4) перемешивают в течение 15 мин, затем через фильтр (8) закачивают в мерник (5).



Рис. 3.3

Реактор получения раствора нитрита натрия [1]

Приготовление раствора пикрамата магния. В реактор получения раствора пикрамата магния (6) (рис. 3.4) заливают необходимый объем очищенной воды или конденсата и загружают навеску пикраминовой кислоты (расчет навески пикраминовой кислоты ведется с учетом влаги, содержащейся в пикраминовой кислоте, определенной по анализу). Содержимое реактора перемешивают в течение 15 мин и после окончания выдержки нагревают до температуры 88–90°C. При достижении заданной температуры загружают навеску окиси магния и раствор крахмала. Содержимое бака (6) перемешивают в течение 30 минут. Полученный раствор охлаждают до 25–30°C, отфильтровывают на воронке вакуум-фильтра (8) и закачивают в мерник раствора пикрамата магния (7).



Рис. 3.4

Реактор получения раствора пикрамата магния [1]

Приготовление раствора сульфанола. В бак приготовления раствора сульфанола (18) из мерника (16) подают очищенную воду, заливают необходимый объем сульфанола из мерника (17), включают мешалку и раствор перемешивают в течение 10 мин. После окончания выдержки полученный раствор сульфанола закачивают в мерник (19).

Осаждение ДДФ. В бак осаждения (12) (общий вид бака осаждения представлен на рис. 3.5) сливают раствор пикрамата магния из мерника (7). При этом автоматически включается мешалка (число оборотов мешалки 80–140 1/мин).

В рубашку бака осаждения (12) подают холодную воду. В результате раствор пикрамата магния охлаждается до температуры 19–22°C. Из мерника (3) (для затравки) с помощью дозирочного насоса (9) заливают в реактор 4 л раствора соляной кислоты и из мерника (5) 1,2 л раствора нитрита натрия. Содержимое бака (12) перемешивают в течение 15 мин. Затем в бак осаждения из мерника (5) дозируют насосом (9) оставшийся раствор нитрита натрия. Содержимое бака осаждения (12) перемешивают в течение 5 минут и начинают дозирование раствора соляной кислоты из мерника (3). Дозирование раствора соляной кислоты проводят в два этапа: 1 этап — сливают от 20 до 25 л соляной кислоты в течение 50–70 мин; 2 этап — сливают от 11 до 14 л соляной кислоты в течение 15–25 мин. Останавливают мешалку и выдерживают реакционную массу в баке осаждения при выключенной мешалке в течение 10–15 мин. По окончании времени выдержки начинается сифонирование маточника из бака осаждения в вакуум-приемник (20). После окончания сифонирования маточник с продуктом сливают на воронку вакуум-фильтра (15). Одновременно отсасыва-

ют маточник с поверхности продукта в вакуум-приемник (20). Разрежение в вакуум-приемнике декантированного маточника (20) не менее 40 кПа.

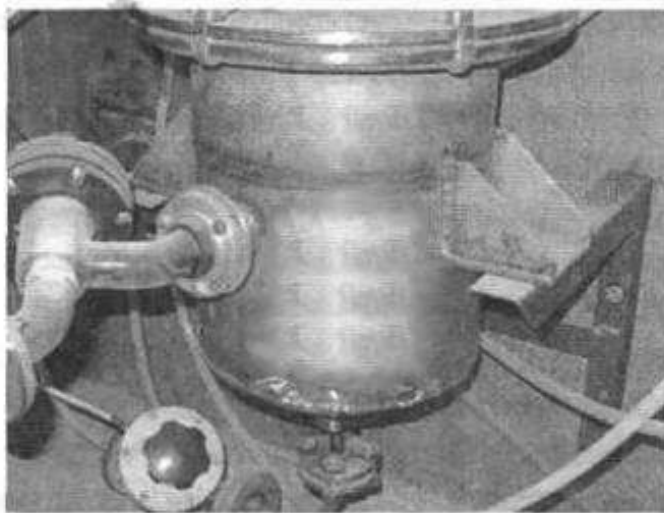


Рис. 3.5

Бак осаждения ДДФ

Фильтрация, промывка продукта. Промывка продукта ведется в вакуум-фильтре (15) через бак осаждения (12). Воду подают в бак осаждения из мерника (14). Вода смывает остатки продукта со стенок и дна бака осаждения. Полученная суспензия сифонируется. После окончания сифонирования в баке осаждения автоматически открывается спускное отверстие, клапан слива и клапан на линии подачи вакуума на вакуум-фильтр. В результате маточник с продуктом сливается на воронку вакуум-фильтра (рис. 3.6) (15). Одновременно отсасывают воду в течение 2–3 мин с поверхности продукта в вакуум-приемник (20). По окончании отсоса воды вакуум в приемнике (20) отключают. Остаток промывной воды отфильтровывают на воронке вакуум-фильтра и отправляют фильтрат в бак разложения (11). Продукт на воронке обрабатывают 2%-ным раствором сульфонола и спиртом. Продукт заливают раствором сульфонола из мерника (19) и выдерживают на воронке в течение 1–2 мин при отсутствии разрежения. Затем раствор сульфонола фильтруют и фильтрат направляют в бак (11). После отсоса сульфонола продукт заливают спиртом из мерника (13) и выдерживают на воронке в течение 1–2 мин. После завершения выдержки спирт отжимают и фильтрат направляют в бак разложения (11).

Выгрузка продукта с воронки происходит с помощью механизма перемещения в воронку приемного устройства, и через воронку выгружают приемный лоток. Из приемного лотка продукт на приспособлении раскладки раскладывается на мелкие порции и передается на сушку.

Сушка продукта. Сушка продукта происходит в аппаратах сушки при температуре 50–70°C в течение 30–50 мин. Температура в аппарате сушки контролируется и регулируется автоматически. Разрежение в аппарате сушки со-

здается с помощью вакуум-системы. После сушки продукт перемещают в кабину охлаждения, затем в кабину сортировки и сыпки продукта в транспортировочные емкости.



Рис. 3.6

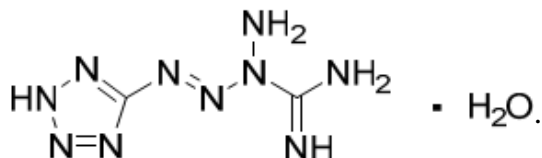
Вакуум-фильтр [1]

Уничтожение отходов ДДНФ, сточных и промывных вод синтеза ДДНФ. В реактор (11) уничтожения отходов собирают все сметки ДДНФ, использованные фильтры, промывные воды, в том числе из приемника (20). В бак разложения отходов (11) при перемешивании добавляют рассчитанное количество 35%-ного раствора гидроксида калия (KOH). Начальная температура реакционной массы 25–30°C. Затем реакционную массу нагревают до 50–55°C и выдерживают при этой температуре в течение двух часов. По окончании выдержки реакционную массу охлаждают до 25°C и сливают в специальную канализацию.

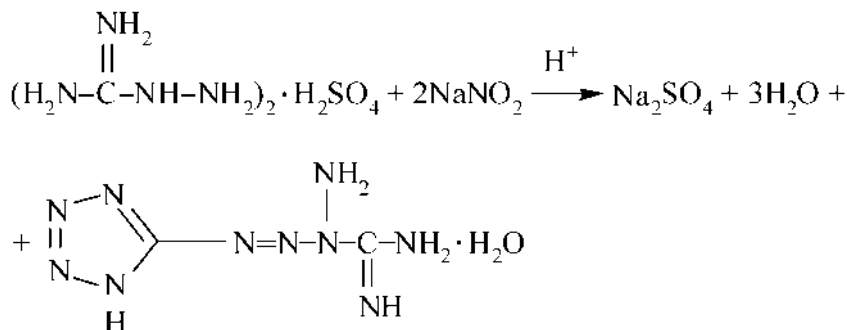
3.3. Тетразен и тетразолы

3.3.1. Тетразен

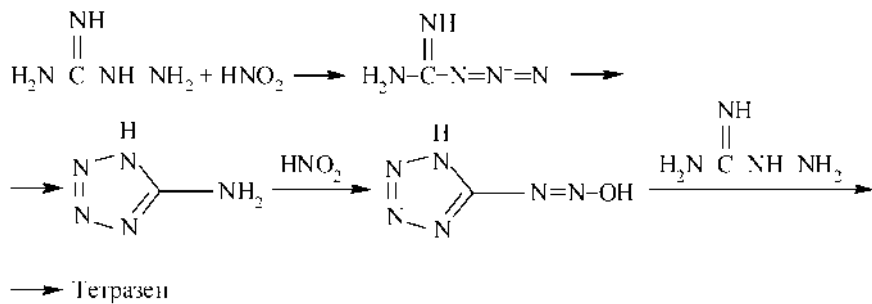
Тетразен (1-тетразолил-3-гуанилтетразенмоногидрат, 1-амино-1-(тетразол-5-илдiazенил)гуанидинмоногидрат ($C_2H_8ON_{10}$)) — белое кристаллическое вещество. Тетразен имеет следующую структурную формулу:



Тетразен получают при взаимодействии амингуанидина с нитритом натрия в слабокислой среде при температуре 52–58°C согласно схеме:

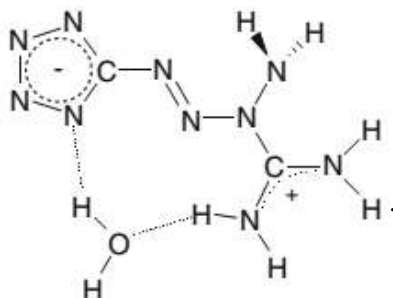


В литературе описан следующий вероятный путь этого синтеза:



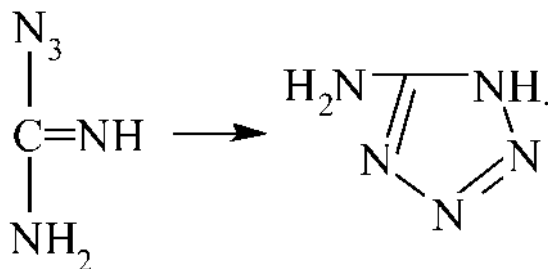
Предполагается, что на первом этапе процесса азотистая кислота окисляет амингуанидин до гуанилазида. Затем происходит циклизация гуанилазида и образуется 5-аминотетразол-1-Н, который окисляется второй молекулой азотистой кислоты до 5-азогидрокситетразола-1-Н. На заключительной стадии синтеза вторая молекула амингуанидина присоединяется к 5-азогидрокситетразолу-1-Н, в результате чего образуется тетразен. Следует отметить, что возможность образования промежуточных соединений в условиях получения тетразена не доказана.

Не исключено, что молекула тетразена является цвиттер-ионом и имеет следующее строение:

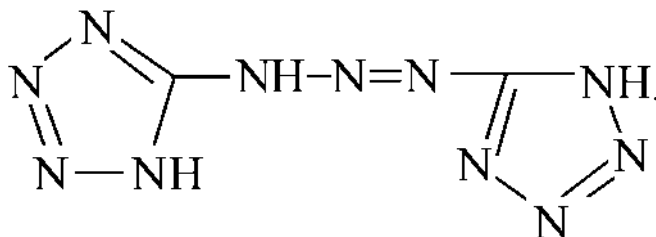


Свободный аминогуанидин неустойчив, поэтому выпускается промышленностью в виде солей. Для производства тетразена используют бикарбонат ($\text{H}_2\text{NC}=(\text{NH})\text{NHNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$), нитрат ($\text{H}_2\text{NC}=(\text{NH})\text{NHNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$) и сульфат ($\text{H}_2\text{NC}=(\text{NH})\text{NHNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) аминогуанидина.

Если температуру реакционной смеси при взаимодействии аминогуанидина с нитритом натрия поддерживать около 65°C , а среда кислого раствора при этом будет более кислая ($\text{pH} \approx 0$), то вместо тетразена образуется **гуанилазид (азидоформамидин)**, который перегруппировывается в **5-аминотетразол** при нагревании и нейтрализации раствора щелочью:



5-аминотетразол является исходным соединением для производства ряда энергоемких веществ и лекарственных препаратов. В уксуснокислой среде при взаимодействии аминогуанидина с нитритом натрия образуется **1,3-ди-1H-(5-тетразолил)триазен**:



Таким образом, на результат процесса диазотирования аминогуанидина оказывает влияние кислотность среды. Ни сам **диазоаминотетразол**, ни его соли на практике не применяются.

Свойства тетразена. Технический тетразен (рис. 3.7) представляет собой желтоватые клиновидные кристаллы. Плотность монокристаллов тетразена $\sim 1,64 \text{ г/см}^3$. Насыпная плотность тетразена $\sim 0,3 \text{ г/см}^3$. Тетразен практически нерастворим в воде (0,02 г в 100 г воды), негигроскопичен, не растворяется в органических растворителях (спирт, ацетон, бензол, эфир, дихлорэтан). Тетразен не реагирует с разбавленными кислотами ($\sim 10\%$), но концентрированные кислоты его растворяют. В результате образуются взрывчатые соли (нитраты, перхлораты, сульфаты и др.). Тетразен может быть выделен в свободном виде при разбавлении или нейтрализации кислых растворов аммиаком. Это свойство тетразена используют для его очистки.

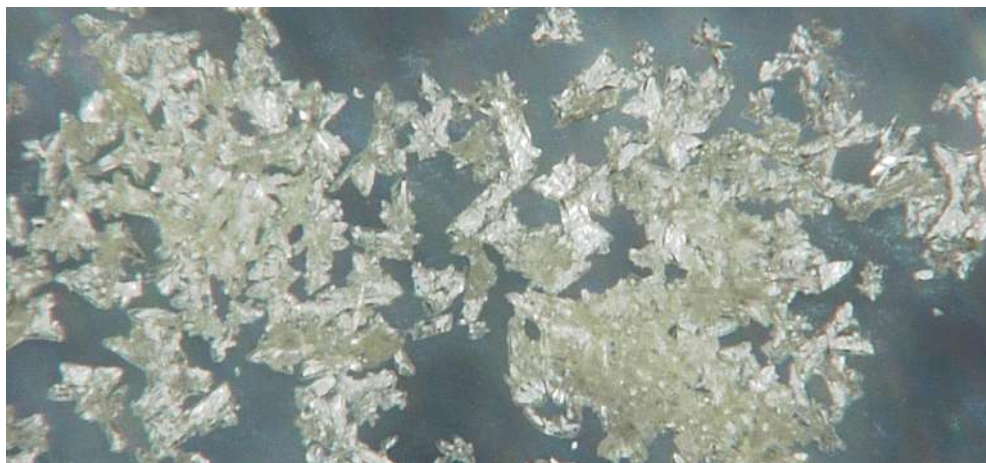
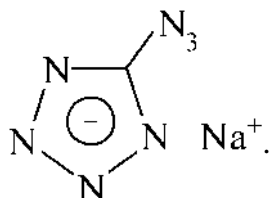


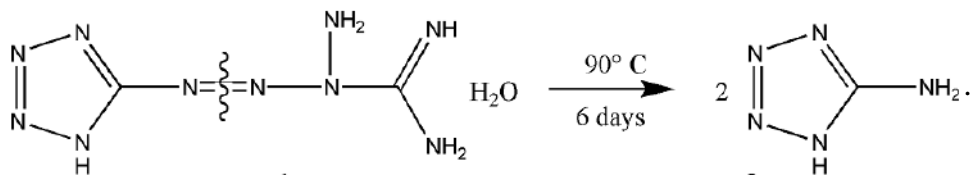
Рис. 3.7

Кристаллический тетразен [1]

Действие на тетразен щелочи (например, NaOH) приводит к получению **соли тетразолилазида**:

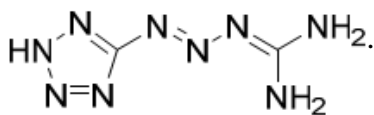


При нормальной температуре (20°C) тетразен устойчив. Однако при нагревании выше 60°C он медленно разлагается, а также разрушается диоксидом углерода в присутствии влаги. При 90°C тетразен за неделю разлагается, в основном до 5-аминотетразола:

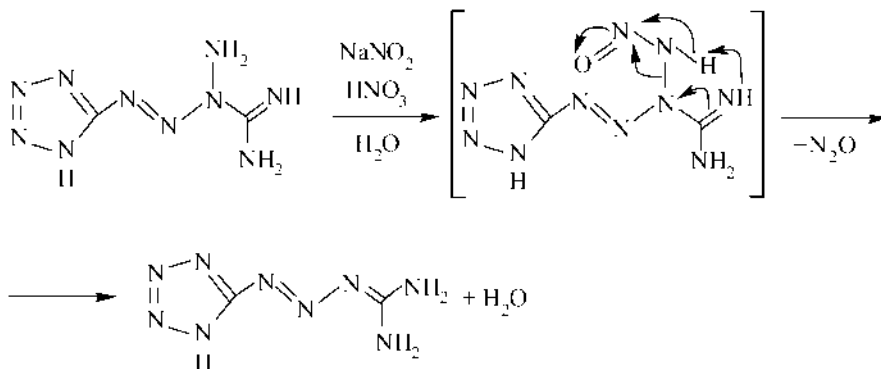


Тетразен разлагается кипящей водой, что используют в промышленности для уничтожения отходов производства. Тетразен не реагирует с концентрированным водным раствором аммиака, металлами (сталь, медь, алюминий) и бризантными ВВ (тротил, тетрил, ТЭН, гексоген) при комнатной температуре.

Реакция тетразена с нитритом натрия в водной кислой среде при 70°C приводит к получению соединения 1-[(2E)-3-(1H-тетразол-5-ил)триаз-2-ен-1-илиден]метандиамина (МТХ-1), которое является энергонасыщенным соединением, сравнительно недавно синтезированным в США [2]:



Предполагается, что азотистая кислота реагирует с терминальной амино-группой тетразенового мостика тетразена:



При нитрозировании образуется лабильное N-нитрозаминопроизводное соединение, которое отщепляет оксид азота (I) (закись азота) с одновременным образованием вещества MTX-1.

Температура начала интенсивного разложения этого соединения около 214°C (ДСК), чувствительность к удару, трению и электрической искре — несколько больше, чем у тетразена. «Зеленое» энергонасыщенное вещество MTX-1 синтезировано в начале XXI века, поэтому о перспективах его практического промышленного применения как термостойкой замены тетразена говорить преждевременно.

Взрывчатые свойства тетразена. Минимальный заряд тетразена по ТЭНу 0,25 г, по тетрилу 0,4 г. При давлениях прессования выше 15 МПа он перепрессовывается. Максимальная скорость детонации ~ 5300 м/с (при плотности ~ 1,64 г/см³). Вещество плохо прессуется. Максимальная плотность, полученная прессованием при 200 МПа (~ 2000 кг/см²), составляет 1,05 г/см³. Тетразен более чувствителен к механическим воздействиям, чем гремучая ртуть (и в некоторых случаях, чем азид свинца). Так, тетразен очень чувствителен к наколу стальным жалом, кроме того, восприимчивость к удару у тетразена выше, чем у азид свинца.

Температура вспышки тетразена при пятисекундной задержке около 160°C, температура начала интенсивного разложения примерно равна 140°C.

Применение тетразена. Как было упомянуто в разделе 1.3, тетразен нашел широкое применение в XX в. в неоржавляющих составах огнестрельного оружия совместно с ТНРС. Однако такие составы токсичны из-за присутствия суперэтоксиканта свинца. В последнее время тетразен используется в современных нетоксичных воспламенительных составах для гражданских КВ (как один, так и совместно с диазодинитрофенолом или другими «зелеными» ИВВ). Содержание тетразена во взрывчатых смесях обычно не превышает 10%. Ос-

новной недостаток тетразена, сдерживающий его более широкое применение, — низкая термостабильность.

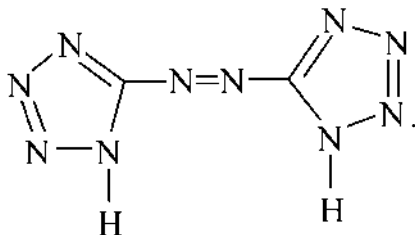
Получение тетразена на производстве. Получают тетразен в промышленности в железобетонных кабинах по 400–1000 г за одно осаждение. Технология получения тетразена из сульфата амингуанидина состоит из ряда стадий и по аппаратурному оформлению технологического процесса принципиально не отличается от производств азидов свинца и ТНПС (см рис. 2.14).

Вначале готовят 8%-ный водный раствор нитрита натрия (в бачке-растворителе (1)) и 14%-ный водный раствор сульфата амингуанидина (в бачке-растворителе (4)). Растворы фильтруют от механических примесей через вакуум-воронки (14) и (12). Водный раствор сернокислого амингуанидина, имеющий pH 4–5, дополнительно подкисляют уксусной кислотой. Приготовленные растворы исходных реагентов закачивают в обогреваемые мерники (5) и (6) и нагревают до 50–55°C. Водный раствор сернокислого амингуанидина сливают в бак-осадитель (7), затем при перемешивании к нему приливают раствор нитрита натрия. Температура реакции 52–58°C. После окончания слива реагентов мешалку останавливают и дают выдержку 1,5–2 ч. Температура реакционной массы в конце выдержки около 43°C. Выпавший из реакционной массы тетразен отфильтровывают на вакуум-воронке (8), промывают водой и спиртом, рассыпают по лоткам на столе раскладки (9) и сушат до остаточной влажности 0,03% при 35°C в вакуум-термостате (10) не менее 12 ч. Высушенный тетразен просеивают, отделяя целевую фракцию от мелкой и крупной, взвешивают и отправляют на хранение.

Уничтожение остатков тетразена. Остатки тетразена вместе с использованными фильтрами загружают в аппарат с рубашкой (11), заливают водой и кипятят до полного разложения тетразена.

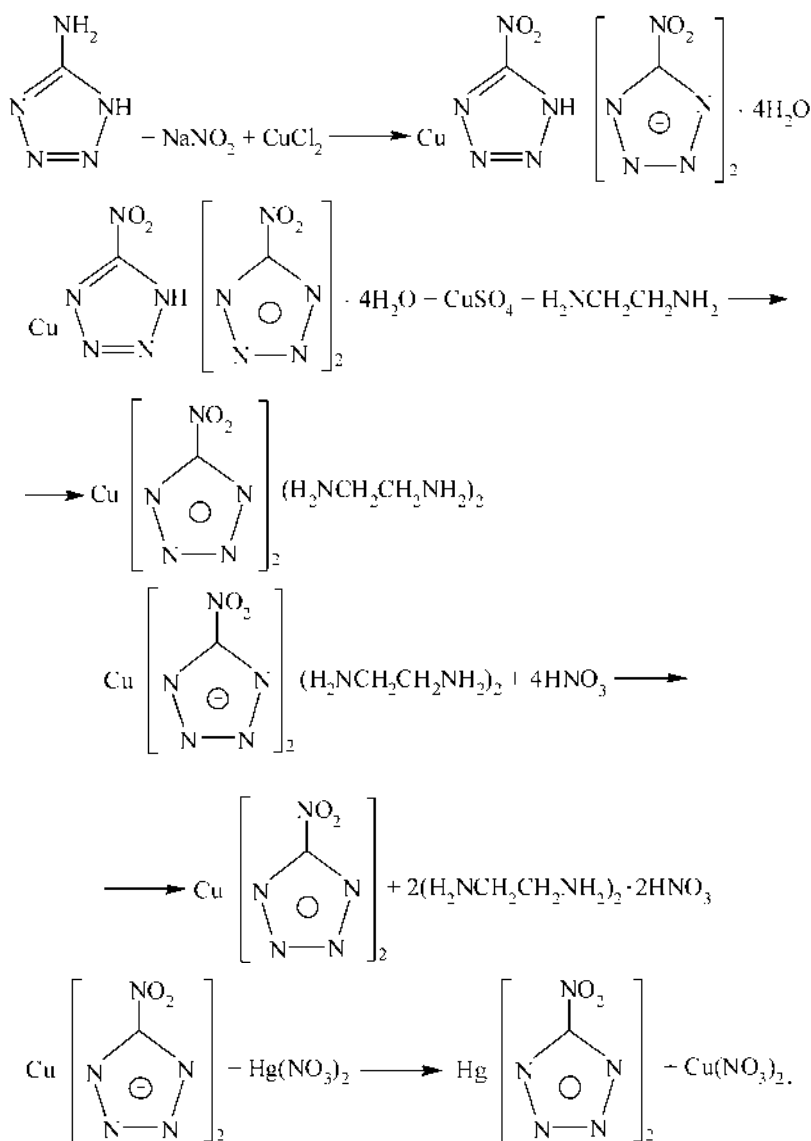
3.3.2. Соли тетразолов

Ограниченное применение на практике в качестве ИВВ нашли *свинцовые соли 5,5'-азотетразола*, иногда используемые вместо ТНПС, их структурная формула имеет следующий вид:



Эти свинцовые соли имеют хорошую восприимчивость к лучу огня.

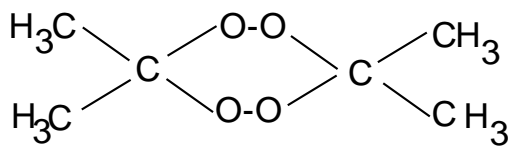
Перспективным ИВВ для капсулей-детонаторов во второй половине XX в. считалась *ртутная соль нитротетразола* ($\text{Hg}(\text{NT})_2$, DXN-1). Способ получения ртутной соли нитротетразола, реализованный в США и других зарубежных странах, состоял из ряда стадий:



Синтезируемый на первой стадии при диазотировании 5-аминотетразола нитритом натрия кислый нитротетразолат меди чувствителен к механическим воздействиям. Его переводят в безопасный этилендиаминовый комплекс, который затем перекристаллизовывают и очищают от примесей. Очищенный комплекс разрушают разбавленной азотной кислотой. Получается медная соль нитротетразола, которая реагирует с нитратом ртути, давая целевое соединение. Выпавший осадок нитротетразолатата ртути фильтруют, промывают водой и сушат. Очищенная соль **Hg(NT)₂** не перепрессовывается, устойчива в условиях влажного тропического климата. Однако из-за наличия в составе соли DXN-1 высокотоксичной ртути перспектив широкого коммерческого применения она не имеет.

3.4. Органические пероксиды

Пероксид ацетона (ацетон дипероксид, 1,1,4,4-тетраметил-2,3,5,6-тетраоксациклогексан) $((C_3H_6O_2)_2)$ имеет молекулярную массу 148 г/моль. Пероксид ацетона — белое кристаллическое иницирующее взрывчатое вещество. Ацетон дипероксид хорошо растворяется в органических растворителях: бензоле, ацетоне, хлороформе, диэтиловом эфире, петролейном эфире. Плотность $\rho = 1,33 \text{ г/см}^3$, $T_{пл} = 132\text{--}133^\circ\text{C}$, $T_{всп}$ при пятисекундной задержке около 180°C . Очень летучее вещество. Давление паров ацетон дипероксида 17,7 Па при 25°C . К удару ацетон дипероксид менее чувствителен, чем азид свинца. Структурная формула ацетон дипероксида имеет вид

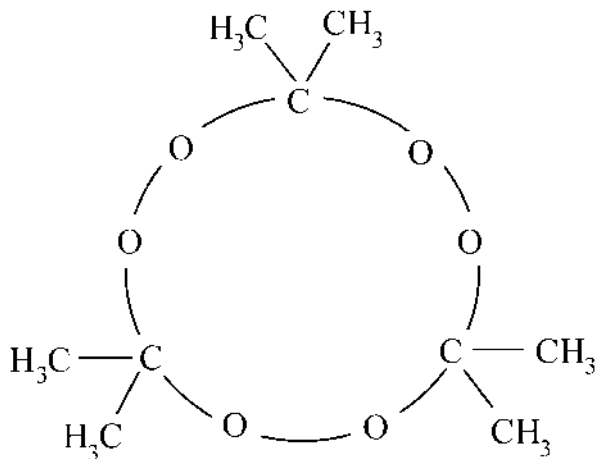


Его иницирующая способность больше, чем у гремучей ртути, но меньше, чем у азид свинца. По другим данным, заряд 0,5 г ацетон дипероксида, запрессованного в гильзу от КД № 8, под давлением 30 МПа не иницировал заряд гексогена.

Получают ацетон дипероксид при взаимодействии ацетона с кислотой Каро (раствором пероксида водорода в концентрированной серной кислоте) в среде уксусного ангидрида.

Следующее иницирующее взрывчатое вещество из класса пероксидов — перексид триацетона (циклотриацетонпероксид, 1,1,4,4,7,7-гексаметил-2,3,5,6,8,9-гексаоксациклононан, ТАТР) $(C_9H_{18}O_6)$.

ТАТР имеет структурную формулу



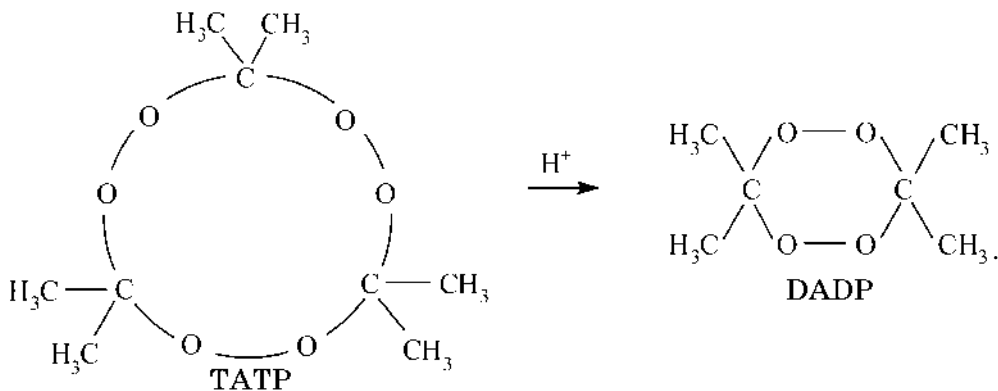
Циклотриацетонпероксид образует бесцветные кристаллы в виде призм. Плотность монокристалла циклотриацетонпероксида, определенная с помощью рентгеноструктурного анализа, равна $1,272 \text{ г/см}^3$. Вещество хорошо растворяет-

ся в бензоле, ацетоне, хлороформе, эфире, петролейном эфире, пиридине, ледяной уксусной и азотной кислотах. В этиловом спирте растворяется при нагревании, не растворяется в воде и водных растворах аммиака.

Циклотриацетонпероксид образует не менее шести полиморфных форм. ТАТР при хранении рекристаллизуется, при этом образуются крупные кристаллы, которые очень опасны из-за склонности к самопроизвольному взрыву. ТАТР гидролизуется разбавленными кислотами. Температура плавления циклотриацетонпероксида $T_{пл} = 97^\circ\text{C}$. Энергия образования циклотриацетонпероксида — 90,8 кДж/моль. Кислородный баланс — 151,3%. Теплота взрыва 5668 кДж/кг. Фугасность в свинцовом блоке — 250 см³/10 г. Скорость детонации при плотности заряда 0,92 г/см³ равна 3750 м/с, при плотности 1,18 г/см³ — 5300 м/с. Циклотриацетонпероксид не корродирует медь, алюминий, цинк, олово, железо; корродирует свинец. Чувствительность к удару у циклотриацетонпероксида выше, чем у азид свинца, но по иницилирующей способности циклотриацетонпероксид уступает азиду свинца: его минимальный заряд по гексогену равен 0,1 г (давление прессования 30 МПа) и 0,16 г по тротилу.

Продукт получают из ацетона, подкисленного серной кислотой, на который действуют пергидролем (разбавленным раствором пероксида водорода).

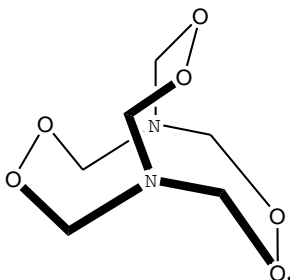
Циклотриацетонпероксид является кинетическим продуктом окисления ацетона, а ацетон дипероксид — термодинамическим. Так, при хранении под водой тример может перейти в димер:



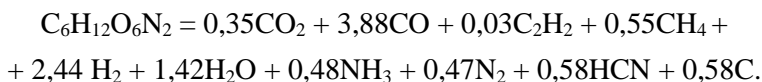
Доказано, что ТАТР также может переходить в DADP и в сухом виде.

Практического значения как ИВВ пероксиды ацетона из-за высокой летучести и склонности к сублимации не имеют ни для военных, ни для гражданских целей. ТАТР нашел ограниченное применение в XX в. в некоторых киностудиях в пиротехнических изделиях при съемках боевиков.

Еще одним представителем органических энергонасыщенных пероксидов является 3,4,8,9,12,13-гексаокса-1,6-диаза-бицикло[4,4,4]-тетрадекан (ГМТД, НМТД, гексаметилентрипероксиддиамин) — C₆H₁₂O₆N₂, его молекулярная масса составляет 208,1 г/моль. Структурная формула ГМТД имеет следующий вид:



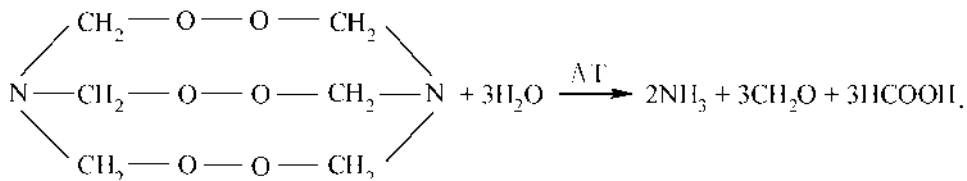
Гексаметиленрипероксиддиамин представляет собой белые ромбические кристаллы плотностью 1,597 г/см³ (значение получено с помощью рентгеноструктурного анализа). Насыпная плотность кристаллического порошка ГМТД равна 0,66 г/см³. Технический продукт окрашен в желтый цвет. Энергия образования гексаметиленрипероксиддиамина минус 1608 кДж/кг, энтальпия образования — минус 335 кДж/моль. Кислородный баланс гексаметиленрипероксиддиамина минус 92,2%. Теплота взрыва ГМТД (жидкая вода) равна 3450 кДж/кг и (вода — пар) 3188 кДж/кг. Уравнение взрывчатого превращения ГМТД:



Температура взрыва продуктов ГМТД — 2370°C, объем газов — 1075 л/кг. Фугасность в свинцовом блоке — 340 см³/10 г. Скорость детонации при плотности заряда 0,88 г/см³ равна 4510 м/с, при плотности 1,10 г/см³ составляет 5100 м/с.

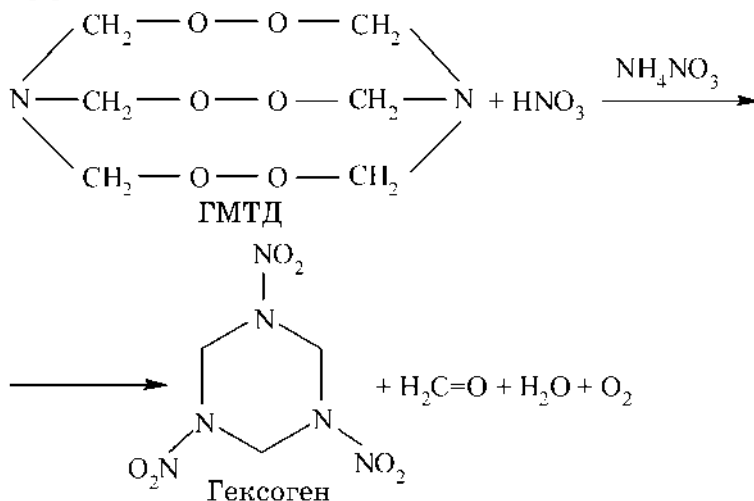
Соединение практически нерастворимо в воде и органических растворителях (растворимость в воде 0,01%, спирте 0,01%, эфире 0,17%, четыреххлористом углероде 0,013%, уксусной кислоте 0,04%, хлороформе 0,64%, ацетоне 0,33%).

Гексаметиленрипероксиддиамин негигроскопичен, вызывает насморк и чихание. Медленно разлагается в присутствии влаги при температуре выше 40°C. Гидролизуется кипящей водой:



Щелочами и кислотами гидролизуется при комнатной температуре. Водные растворы карбоната натрия и аммиака на него не действуют. При хранении как на открытом воздухе (в темноте или на свету), так и в герметичной упаковке не изменяется в течение длительного времени. При хранении под водой ГМТД стабилен в течение четырех недель, но за четыре месяца полностью разлагается. ГМТД легко восстанавливается цинком в солянокислой среде, водными и спиртовыми растворами SnCl₂, а также HBr и HI. Сухой гексаметиленри-

пероксиддиамин на металлы не действует, влажный — сильно корродирует металлы. Под действием азотной кислоты в присутствии нитрата аммония ГМТД может быть пронитрован до гексогена с выходом 26% за счет рецикла формальдегида [2]:



ГМТД летуч при повышенных температурах. Потери веса за сутки при 60°C, 75°C и 100°C составляют 0,5%, 1,3% и 68% соответственно. Температура вспышки около 200°C (время задержки 1 с). Температура начала интенсивного разложения ГМТД при скорости нагревания 20 град/мин зависит от условий проведения эксперимента: для навески < 1 мг при ДСК анализе $T_{\text{нир}} = 170^\circ\text{C}$, для навесок в десятки миллиграмм $T_{\text{нир}}$ находится в пределах от 125 до 140°C. Продукт детонирует от удара и луча огня огнепроводного шнура. Минимальный заряд гексаметилен трипероксиддиамина по тетрилу составляет 0.05 г. Мелкокристаллический ГМТД менее чувствителен к механическим воздействиям, чем штатные ИВВ — азид свинца и гремучая ртуть; он прессуется до плотности 1,3 г/см³; более крупные кристаллы при попытке прессования взрываются. Гексаметилен трипероксиддиамин является иницирующим взрывчатым веществом, чувствительным к импульсному лазерному излучению.

Получают гексаметилен трипероксиддиамин из уротропина и 30%-ного пероксида водорода в присутствии лимонной кислоты при комнатной температуре. В середине XX века ГМТД использовали в СССР во взрывных заклепках. Несмотря на то, что ГМТД является эффективным, экологически чистым ИВВ, практического значения в настоящее время не имеет, так как он летуч и плохо хранится.

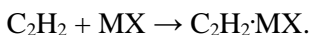
3.5. Ацетилениды

Ацетилениды — соли ацетилена (C_2H_2), который является слабой кислотой с $\text{pK}_a \sim 25$ ($\text{pK}_a = -\lg K_a$, K_a — константа диссоциации кислоты). Эти соли образуются под действием на ацетилен щелочных и щелочноземельных металлов (при нагревании или в жидком аммиаке) или металлоорганических соеди-

нений, при этом также образуются продукты замещения одного или двух атомов водорода:

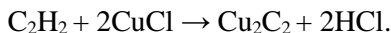


Ацетилениды металлов I и II групп энергично взаимодействуют с водой и даже с влагой воздуха, регенерируя ацетилен. Эти ацетилениды не обладают характеристиками первичных взрывчатых веществ и их часто используют в органическом синтезе для введения ацетиленовой (этин-1,2-диильной) группы. Ацетилениды тяжелых металлов (серебра, меди, золота, ртути) не реагируют с влагой и устойчивы при контакте с воздухом. Ацетилениды тяжелых металлов представляют собой ИВВ. По опасности в обращении они аналогичны штатным ИВВ. Соли двухвалентной ртути, одновалентной меди, галогениды алюминия, золота, хрома, серебра присоединяются к ацетилену, образуя металлокомплексы:



Многие из этих комплексных солей обладают взрывчатыми свойствами. Дизамещенные взрывчатые ацетилениды Cu_2C_2 и Ag_2C_2 получаются при действии на ацетилен аммиачных растворов солей этих металлов.

Ацетиленид меди Cu_2C_2 образуется в виде осадка при пропускании ацетилена в аммиачные растворы солей меди (I):



Данная реакция часто используется для качественного обнаружения ацетилена. Кристаллы ацетиленида меди имеют красно-коричневый (иногда черный) цвет, в сухом виде очень взрывоопасны. При детонации Cu_2C_2 в отсутствие кислорода не образуется газообразных веществ.

Ацетиленид серебра (карбид серебра) (C_2Ag_2), его молекулярная масса 239,8 г/моль, плотность монокристалла 4,47 г/см³. Температура разложения C_2Ag_2 около 200°C. Теплота разложения 1226 кДж/кг, теплота образования $357,6 \pm 5,0$ кДж/моль. Ацетиленид серебра очень чувствителен к удару. Скорость детонации ацетиленида серебра 1200 м/с. Его получают, пропуская (барботируя) ацетилен через аммиачный раствор азотнокислого серебра.

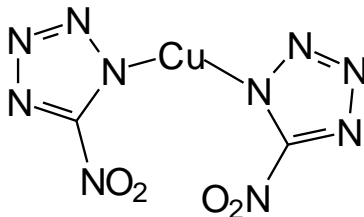
В нейтральной или слабокислой среде образуется смешанная соль $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ — инициирующее взрывчатое вещество, молекулярная масса которого равна 409,7 г/моль, плотность монокристалла равна 5,369 г/см³, температура разложения ~ 220°C, теплота взрыва 1888 кДж/кг. Из-за почти полного отсутствия газов при взрыве заряда Ag_2C_2 не обладает фугасностью при испытании в свинцовом блоке. Скорость детонации 2250 м/с при плотности заряда 2,51 г/см³ и 4540 м/с при плотности 3,19 г/см³. Экспериментально же найденная скорость детонации насыпного заряда Ag_2C_2 в канавке из оргстекла 1×1×50 мм составила ~ 1200 м/с. Инициирующая способность больше, чем у гремучей ртути, и зависит от способа получения двойной соли. Минимальный заряд $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ равен 0,005 г по ТЭНу, 0,07 г по тетрилу и 0,25 г по тротилу. Соль $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ не перепрессовывается. На практике данная соль в качестве ИВВ не применяется.

Также следует отметить сильнейшие взрывчатые способности ацетиленида ртути и диацетиленистых производных серебра, ртути и меди. Очень сильными взрывчатыми свойствами обладает ацетиленид золота.

3.6. «Зеленые» иницирующие взрывчатые вещества

Можно отметить, что замена свинца и ртути на медь в иницирующих взрывчатых веществах является одной из ведущих тенденций в разработке менее токсичных энергонасыщенных соединений и может рассматриваться как первый шаг к так называемым «зеленым» первичным взрывчатым веществам. Однако, хотя медь и принадлежит к биометаллам, но в высокой концентрации она достаточно токсична по отношению к теплокровным организмам и к окружающей среде. Высокая концентрация меди стимулирует производство в организме активных форм кислорода, приводящих к окислительному повреждению белков и нуклеиновых кислот. Поэтому для нормального функционирования всех организмов в биосфере медь в экосистемах должна находиться в оптимальной концентрации.

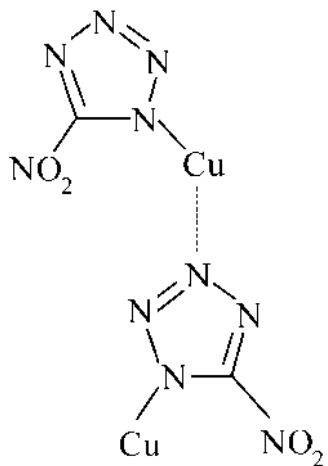
Прежде всего, поиск малотоксичных иницирующих веществ заставил исследователей вернуться к солям 5-нитротетразола (ННТ) с катионами других металлов, как одним из самых энергонасыщенных анионов, образующих стабильные ионные соединения. Соль *бис-(5-нитротетразолат)меди (II)* ($\text{Cu}(\text{NT})_2$) со структурной формулой



по эффективности несколько уступает азиду свинца как иницирующее вещество.

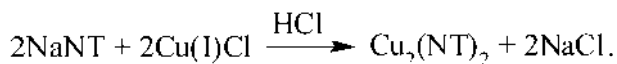
Данная соль имеет $T_{\text{нир}} = 278^\circ\text{C}$ и плотность $\rho_0 \approx 2,11 \text{ г/см}^3$. Бис-(5-нитротетразолат)меди (II) рекомендован для тщательного изучения в качестве перспективного малотоксичного энергонасыщенного вещества для средств иницирования. Возможность практического применения медной (II) соли 5-нитротетразола в малотоксичных средствах иницирования, в том числе возможность получения этой соли в сыпучем виде, определяют результаты дальнейших научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ.

Другим иницирующим веществом, которое может заменить азид свинца в малотоксичных средствах иницирования, является *медная (I) соль 5-нитротетразола* ($\text{Cu}_2(\text{NT})_2$, **DBX-1**), синтезированная Дж. Фронабаргером в США в начале XXI века [3]. Структурная формула DBX-1 имеет вид

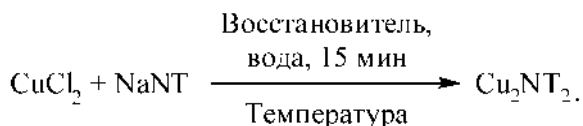


Температура начала интенсивного разложения медной соли $\text{Cu}_2(\text{NT})_2$ около 333°C (получено с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)). Температура вспышки соли DBX-1 при пятисекундной задержке составляет 351°C . Потеря массы соли меди (I) после выдержки в течение 24 часов при 181°C составила 0% (потеря массы образца азид свинца в тех же условиях была 14,57%). Плотность монокристалла DBX-1 приблизительно равна $\rho \approx 2,58 \text{ г/см}^3$, удельная теплота образования соединения — $280,9 \text{ Дж/г}$, удельная теплота взрывчатого превращения — $3816,6 \text{ Дж/г}$.

Скорость детонации медной (I) соли при плотности, близкой к плотности монокристалла, составляет около 7000 м/с . Соль DBX-1 является эффективным иницирующим ВВ, ее минимальный заряд по гексогену равен $0,025 \text{ г}$. Чувствительность к удару, трению и электрической искре медной (I) соли находится на уровне таких штатных ИВВ, как азид свинца и ТНПС. Соль $\text{Cu}_2(\text{NT})_2$ совместима как с органическими энергонасыщенными веществами (гексоген, октоген, CL-20 и некоторые другие), так и с конструкционными материалами. Медная соль $\text{Cu}_2(\text{NT})_2$ может быть получена из NaNT и Cu(I)Cl в водной соляной кислоте при повышенной температуре:

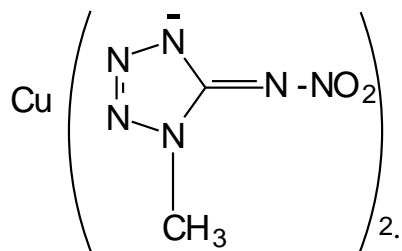


Однако лучший выход $\text{Cu}_2(\text{NT})_2$ (80–90%) был получен по реакции



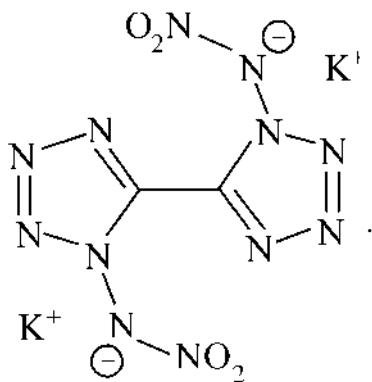
В качестве восстановителя автором (Дж. Фронабаргером) была предложена смесь аскорбиновой кислоты и аскорбата натрия. В настоящее время в США для нужд министерства обороны разрабатывается промышленная технология получения медной соли $\text{Cu}_2(\text{NT})_2$.

В Германии Т. Клапотке в качестве малотоксичного вещества для средств инициирования был предложен *бис(1-метил-5-нитроаминотетразолат)меди (II)*:



Температура начала интенсивного разложения этой медной соли $T_{\text{нир}} \approx 252^\circ\text{C}$. Вещество выдерживает термостатирование при 190°C в течение 48 ч без изменения свойств, что говорит о его достаточной термостабильности. Практическое применение данного малотоксичного ИВВ сдерживается недостаточным знанием его свойств. Возможно, что более широкие исследования характеристик бис(1-метил-5-нитроаминотетразолат)меди (II) дадут возможность найти области его практического применения.

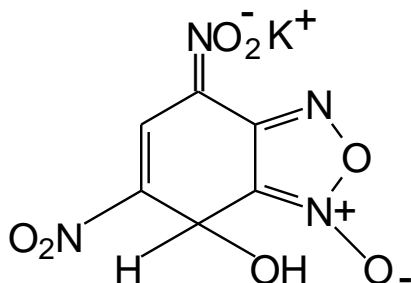
В 2014 г. группе Т. Клапотке [4] удалось синтезировать малотоксичное инициирующее взрывчатое соединение *1,1'-динитроамино-5,5'-бистетразолат калия (K₂DNABT)*:



Новое синтезированное взрывчатое вещество имеет чувствительность к удару, трению и статическому электричеству примерно на уровне азиды свинца. Однако K₂DNABT мощнее азиды свинца. Плотность монокристалла данного ИВВ $\rho_0 = 2,11 \text{ г/см}^3$. Температура начала его интенсивного разложения $T_{\text{нир}} \approx 200^\circ\text{C}$. Создатели соли K₂DNABT рекомендуют ее использовать вместо азиды свинца в нетоксичных КД и ЭД. Но о перспективах применения этой соли говорить пока рано, поскольку синтез ее многостадийен, выход низок, а стоимость продукта достаточно высока.

Существуют и другие органические соединения, обладающие инициирующей способностью [5, 6]. Однако в большинстве своем они не удовлетворяют требованиям ЛАНЛ по термостойкости [7, 8].

Рассмотрим нашедшее практическое применение ароматическое нитросоединение 4,6-динитро-7-гидрокси-7-гидробензфуруксанид калия (KDNBF), которое является малотоксичным иницирующим взрывчатым веществом. Структурная формула KDNBF имеет вид

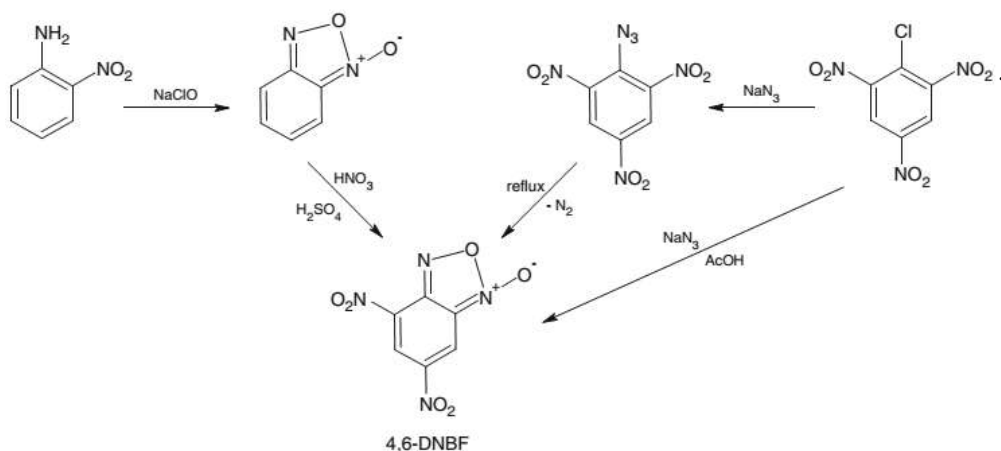


Это соединение является реальным «зеленым» иницирующим взрывчатым веществом.

Температура плавления KDNBF равна 174°C, температура начала интенсивного разложения ~ 190°C. Температура вспышки при 5-секундной задержке у KDNBF составляет 207–210°C. Плотность монокристалла KDNBF $\rho = 2,21 \text{ г/см}^3$ [9].

Чувствительность к трению у KDNBF как у THPC. Чувствительность к удару у KDNBF выше, чем у азида свинца, но ниже, чем у гремучей ртути. Иницирующая способность данного соединения меньше, чем у гремучей ртути, и по гексогену равна 0,02 г. Бризантность КДНБФ составляет 92% от бризантности ТНТ.

КДНБФ можно получить в результате термического разложения 1-азидо-2,4,6-тринитробензола или нитрованием бензофуруксана:



2,4-динитробензфуруксан представляет собой желто-золотистые иглы с температурой плавления 172°C. Обработка 4,6-динитробензфуруксана водным

раствором едкого кали, поташа или нитрата калия приводит к получению КДНБФ.

Получение КДНБФ на производстве. Технологическая схема производства КДНБФ аналогична схеме производства азида свинца (см. рис. 2.14).

Приготовление раствора нитрата калия. Раствор азотнокислого калия готовят в баке-растворителе (1), снабженном рубашкой и механической мешалкой. В бак-растворитель (1) заливают из мерника (2) рассчитанное количество дистиллированной воды (или водного конденсата), загружают навеску азотнокислого калия и перемешивают полученный раствор в течение 10 мин. После окончания выдержки раствор сливают на вакуум-воронку (14) для отделения от механических примесей. Профильтрованный раствор хранят в вакуум-приемнике (15). Из приемника (15) рабочий раствор азотнокислого калия, к которому добавлено необходимое количество водного раствора поливинилового спирта, при помощи вакуума засасывают в мерник (5).

Приготовление раствора гидрокарбоната натрия. Раствор гидрокарбоната натрия готовят в растворителе (4), снабженном рубашкой и механической мешалкой. В растворитель (4) заливают из мерника (3) рассчитанный объем водного конденсата, к нему дозируют навеску гидрокарбоната натрия и перемешивают раствор 15 мин. После окончания выдержки раствор самотеком сливают на вакуум-воронку (12), отфильтровывая от примесей. Профильтрованный раствор гидрокарбоната натрия поступает в вакуум-приемник (13), откуда его засасывают в мерник (6).

Приготовление раствора натриевой соли 4,6-динитробензофураксана. В бак осаждения (7) заливают необходимый объем воды и загружают навеску 4,6-динитробензофураксана. Затем включают мешалку и подают горячую воду в рубашку, нагревая содержимое аппарата до температуры 55–60°C. При достижении заданной температуры в бак (7) небольшими порциями дозируют раствор гидрокарбоната натрия из мерника (6). Содержимое бака (7) перемешивают в течение 40–45 мин. Полученный раствор натриевой соли 4,6-динитробензофураксана фильтруют и закачивают в обогреваемый мерник (6).

Осаждение продукта. Синтез продукта производят в автоматическом режиме при включенной мешалке и обогреве в баке осаждения (7), в который сливают раствор натриевой соли динитробензофураксана из мерника (6). Содержимое бака нагревают до температуры 55–60°C. При достижении заданной температуры начинают дозировку раствора поливинилового спирта и раствора нитрата калия из мерника (5). Время дозировки должно быть не менее 40 минут. Затем реакционную массу перемешивают в течение 20 минут. По окончании времени перемешивания выключают мешалку и реакционную массу выдерживают в баке 15–20 мин. После окончания выдержки маточник сифонируют в два этапа в бак разложения (11). По окончании сифонирования сливают реакционную массу на вакуум-фильтр (8). Осуществляют фильтрование продукта на вакуум-воронке (8) и одновременный отсос маточника с поверхности продукта в бак разложения (11). По окончании процесса фильтрования продукта на вакуум-фильтре (8) маточник из приемного бака вакуум-воронки сливают в бак разложения (11).

Фильтрация, промывка продукта. Для смыва остатков продукта со стенок и дна бака воду подают в бак осаждения (7) в течение одной минуты при открытом клапане слива. Суспензию продукта в воде сливают на воронку с продуктом и маточник отсасывают с поверхности продукта в течение 2–3 мин в бак разложения. Одновременно промывная вода фильтруется через вакуум-фильтр в приемный бак воронки (8). Продукт на воронке обрабатывают предварительно рассчитанными количествами раствора сульфанола и спирта. Продукт на воронке заливают раствором сульфанола и выдерживают при отсутствии разрежения в течение 2 мин. Затем раствор сульфанола отфильтровывают. После отсоса сульфанола продукт заливают спиртом и выдерживают также в течение 2 мин, после чего включают вакуум и фильтруют.

Выгрузку продукта с воронки производят на приспособлении выгрузки. Фильтр-мешок с продуктом с воронки вакуум-фильтра перемещают с помощью механизма в приемное устройство и через воронку сгружают в приемный лоток. Затем на приборе раскладки продукт раскладывают в лотки на мелкие порции, разравнивают с помощью гребенки и ставят на провялку в течение 60 минут при комнатной температуре. После провялки продукт переносят на сушку.

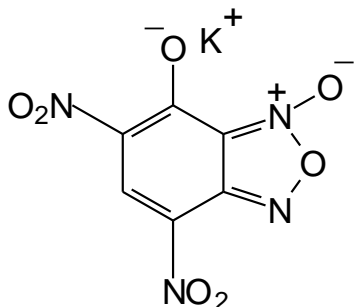
Сушка продукта. Сушку продукта производят в аппарате «Пассбург» при разрежении не менее 0,1 МПа, температуре 50–70°C в течение 70–90 мин. После сушки продукт ссыпают в емкости на приборе рыхления и сыпки и отправляют в погребок хранения.

Уничтожение отходов КДНБФ, сточных и промывных вод синтеза КДНБФ. В реактор (11) уничтожения отходов собирают все сметки КДНБФ, использованные фильтры, маточник и промывные воды. В бак разложения отходов (11) при перемешивании добавляют рассчитанное количество 35%-ного раствора КОН. Начальная температура реакционной массы 25–30°C. Затем реакционную массу нагревают до 50–55°C и выдерживают при этой температуре в течение двух часов. По окончании выдержки реакционную массу охлаждают до 25°C и сливают в специальную канализацию.

Используется KDNBF в США (где опытное производство данного продукта началось вскоре после окончания Второй мировой войны) в гражданских малотоксичных воспламенятельных пиротехнических составах совместно с нетоксичным окислителем KNO_3 и добавками, повышающими восприимчивость составов к удару и трению [2, 9]. Существенным недостатком соединения является его недостаточно высокая термостойкость.

Сравнительно недавно, в начале XXI века, были исследованы свойства калиевой соли 4,6-динитро-7-гидроксифуроксана (KDNP) как возможного «зеленого» заменителя ТНПС. В отличие от соединения KDNBF, которое является образующимся в ходе реакции промежуточным комплексом (комплекс Мейзенгеймера), хотя и достаточно устойчивым, KDNP представляет собой простую соль. Она существует в виде моногидрата и в безводной форме. Плотность монокристаллов KDNP — 2,13 г/см³. Соль слегка гигроскопична, она ограниченно растворима в воде.

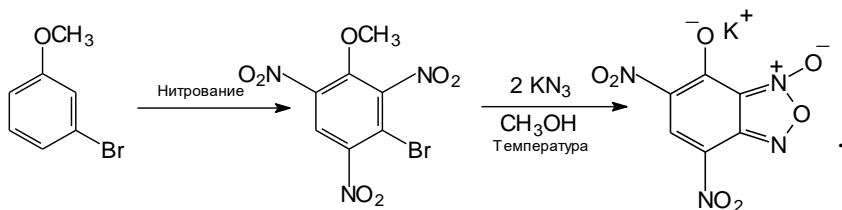
Структурная формула данной соли имеет вид:



Температура начала интенсивного разложения KDNP около 285°C [10], что существенно выше, чем у соединения KDNBF. Вещество KDNP обладает хорошей термостойкостью, так, оно сохраняет эксплуатационные свойства после нагревания при 120°C в течение 90 дней и является достаточно безопасным в обращении. При исследовании методом дифференциальной сканирующей калориметрии (скорость нагревания $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) получено, что у соли наблюдается небольшой эндоэффект при температуре 145°C и начало разложения при температуре $278\text{--}285^{\circ}\text{C}$.

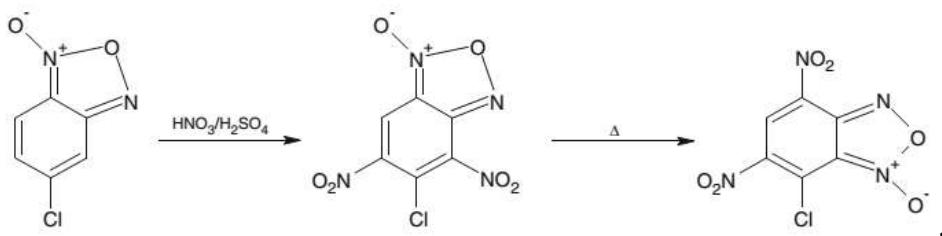
Вещество KDNP является быстрогорящим соединением и достаточно безопасным в обращении. Чувствительность калиевой соли KDNP к удару и трению находится на уровне ТНРС. Соль совместима с алюминием, нержавеющей сталью, сплавами меди, кадмием.

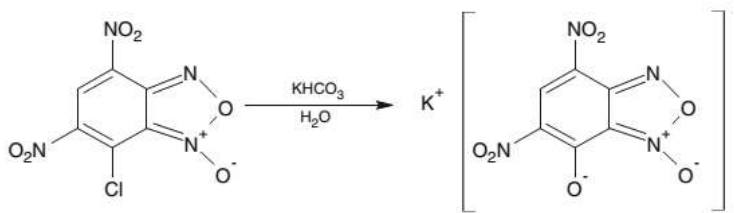
Синтезируют KDNP из мета-броманизола по следующей схеме:



На заключительной стадии реакции азид-ион замещает бром, а метокси-группа замещается на гидроксил. По этому методу получают безводную соль KDNP.

Существует и другой метод синтеза KDNP по схеме:





Исходный 5-хлорбензофуроксан нитруют серно-азотной кислотной смесью и получают 5-хлор-4,6-динитробензофуроксан, который термически нестабилен и при нагревании изомеризуется в результате перегруппировки Боултона — Катрицкого в термодинамически устойчивый 7-хлор-4,6-динитробензофуроксан. KDNP образуется в результате реакции этого вещества с карбонатом калия в водной среде. Получается моногидрат калиевой соли.

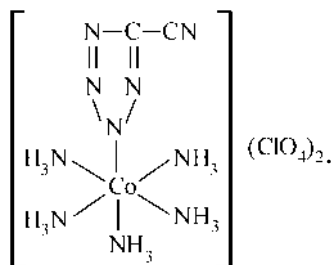
Вещество KDNP в настоящее время довольно дорогое, поэтому о широком применении его в гражданских СИ пока говорить рано. Но в средствах инициирования, предназначенных для боеприпасов, KDNP применяться может. Так, например, с 2009 года KDNP разрешено к применению в боеприпасах армии США.

Взросшие требования по технологической, эксплуатационной и экологической безопасности инициирующих взрывчатых веществ привели исследователей к поиску энергоемких соединений в ряду *комплексных солей d-металлов*.

В какой-то степени они могут претендовать на роль представителей «зеленых» ИВВ, например перхлораты амминатов кобальта (III) с тетразольными лигандами, которые не имеют в своем составе высокотоксичных тяжелых металлов. К тому же комплексный катион амминкобальта (III) также не токсичен.

Эти вещества термостойки, негигроскопичны и более безопасны по сравнению с традиционными инициирующими взрывчатыми веществами. У них короткий участок перехода горения в детонацию. Некоторые из них нашли практическое применение в безопасных средствах инициирования [8, 11].

Так, в США в качестве ВВ для средств инициирования с пониженной чувствительностью к электростатике и механическим воздействиям еще в 1976 г. было предложено использовать *перхлорат пентааммин(5-циано-2H-тетразolato-N²)кобальта(III)* (СР). Плотность монокристаллов комплекса СР составляет 1,97 г/см³, температура начала интенсивного разложения (при скорости нагревания 20°С/мин.) $T_{\text{нгр}} = 288^\circ\text{C}$. Структурная формула СР имеет следующий вид:



Образцы комплекса СР даже после выдержки в течение трех лет при 80°C сохраняют все эксплуатационные свойства. Длина участка перехода горения в детонацию (при диаметре заряда 5 мм) примерно равна 4,5 мм, время перехода горения в детонацию — около 75 мкс, скорость детонации $D = 7,18$ км/с (при плотности заряда $\rho = 1,75$ г/см³). Зависимость скорости детонации СР от плотности заряда описывается следующим уравнением:

$$D = 0,868 + 3,608\rho,$$

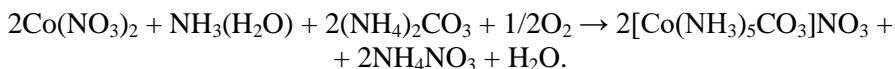
где все измерения приведены для диаметра заряда 6,35 мм.

Чувствительность соединения СР к удару близка к чувствительности к удару бризантного энергетического материала ТЭНа.

Однако данный металлокомплекс плохо совместим со штатным БВВ — октогеном. СР имеет слабую гигроскопичность.

Технологический процесс получения СР, разработанный фирмой Unidynamic (США), состоит из следующих стадий.

Вначале получают нитрат карбоксипентаамминкобальта (III) (CPCN) по реакции



Процесс синтеза комплекса CPCN включает барботирование воздуха через перемешиваемую пастообразную массу карбоната аммония и нитрата кобальта в растворе аммиака в течение 96 ч для окисления Co^{2+} до Co^{3+} . После окончания аэрирования ярко-красную реакционную массу нагревают до 70–75°C для растворения соли CPCN, фильтруют от примесей и охлаждают до 0°C. Выпавший продукт промывают спиртом и сушат. Полученное вещество не обладает взрывчатыми свойствами.

Для получения перхлората аквапентаамминкобальта (III) (APCP) комплекс CPCN обрабатывают большим избытком хлорной кислоты:

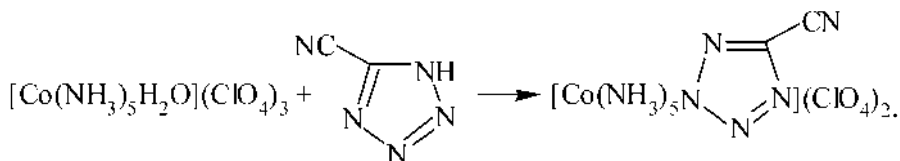


Процесс протекает в два этапа. Вначале 1 моль хлорной кислоты превращает координационно связанный карбонат в гидрокарбонат. Эта сильно экзотермическая реакция протекает без выделения диоксида углерода. Необходим очень медленный слив кислоты.

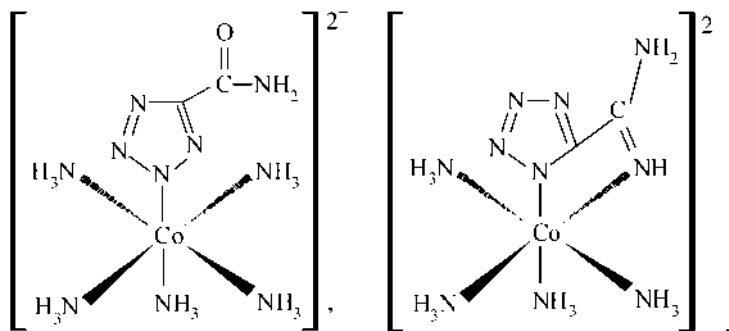
В результате слива второго моля хлорной кислоты образуется диоксид углерода и АРСР. Вторая стадия реакции слабо экзотермична, и скорость слива кислоты ограничивается только максимально допустимым количеством пены в реакторе. Температура реакции должна поддерживаться на уровне 10°C. Большой избыток кислоты необходим для полного замещения нитрат-иона во внешней сфере комплекса на перхлорат-анион.

Полученный сырец комплекса АРСР дополнительно очищают от нитрата и других примесей растворением в теплой воде с последующим высаживанием большим избытком хлорной кислоты. Это соединение уже обладает взрывчатыми свойствами.

Целевой комплекс СР синтезируют из соли АРСР и циантетразола в водном растворе при 85–90°C в течение трех часов:

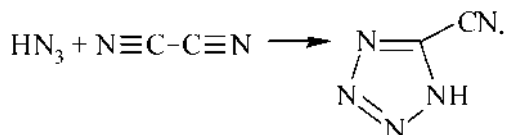


После окончания выдержки реакционную массу охлаждают до 25°C и отфильтровывают выпавшие кристаллы СР. Металлокомплекс СР-сырец содержит до 10% примеси амидного комплекса и некоторое количество амидинового хелата, которые образуются в результате гидролиза нитрильной группы 5-циантетразола. Структурные формулы амидного комплекса и амидинового хелата соответственно записываются в виде



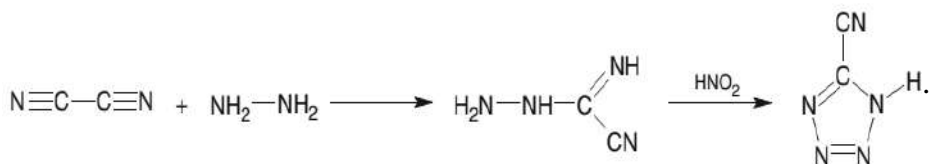
Очистку комплекса СР-сырца производят из подкисленного хлорной кислотой раствора перхлората аммония. При очистке удаляется основная часть амидного комплекса и практически весь непрореагировавший циантетразол, а также остатки азотной кислоты. Нужный фракционный состав комплекса СР получают при добавлении горячего водного раствора очищенного СР к охлажденному пропанолу-2. После фильтрации продукт просеивают и сушат при 60–65°C в течение нескольких часов. За одно осаждение получают около 1 кг товарного СР, пригодного для снаряжения средств иницирования.

Лиганд для синтеза вещества СР получают в результате смешения дициана с азотистоводородной кислотой в газовой фазе:



Проведение этой реакции требует предельной осторожности, поскольку дициан — это сильное отравляющее вещество, а азотистоводородная кислота — очень чувствительное и токсичное соединение.

Эта реакция является ключевой во всем процессе синтеза СР. Альтернативным способом получения 5-циантетразола является двухстадийный процесс:

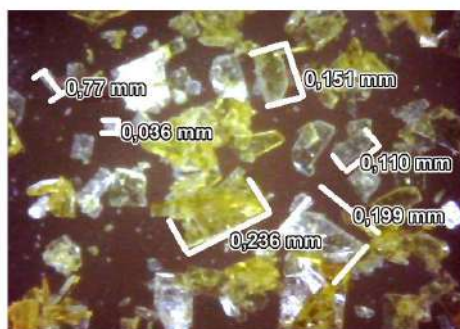
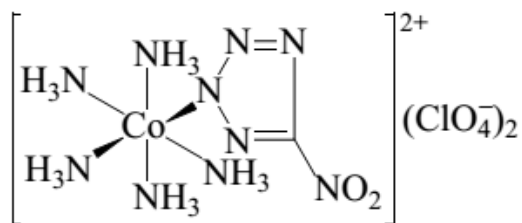


На первой стадии из дициана и гидразина синтезируют гидразид 1-цианоиминогидразид муравьиной кислоты, который затем (на второй стадии) обрабатывают азотистой кислотой.

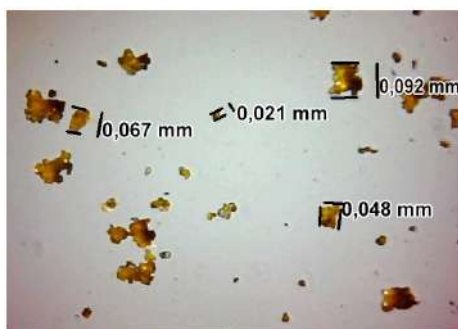
Вещество СР предложено использовать в электродетонаторах систем пировавтоматики ракетных комплексов в США. Однако комплекс токсичен, что препятствует его широкому применению.

Перхлорат пентааммин(5-нитротетразolato- N^2)кобальта (III) (NCP, НКТ), впервые описанный в [12], нашел ограниченное применение в России в качестве ВВ для безопасных средств инициирования. Комплекс NCP используется в США в безопасных детонаторах как взрывчатое вещество для детонаторов повышенной безопасности [8, 13].

Структурная формула данного вещества имеет вид



а



б

Рис. 3.8

Кристаллы НКТ:

а — крупные; б — мелкие.

На рисунке 3.8 представлены микрофотографии кристаллов NCP (НКТ), из рисунка следует, что исходный комплекс представляет собой смесь крупных (50–500 мкм) и мелких (10–50 мкм) кристаллов.

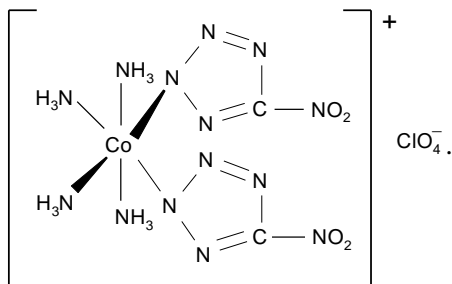
Одним из преимуществ НКТ является то, что данное вещество, по сравнению с традиционными ИВВ, обладает пониженной чувствительностью к разрядам статического электричества. Плотность монокристаллов комплекса НКТ 2,03 г/см³. Температура начала интенсивного разложения $T_{нир} = 265^{\circ}\text{C}$ (получена с помощью метода TG/DTA).

Термостатирование в герметичных условиях при 200°C в течение 6 ч не приводит к изменению свойств НКТ. Участок перехода горения в детонацию у НКТ при диаметре заряда 6,25 мм и плотности $\rho = 1,60\text{--}1,63$ г/см³ составляет около 4,5 мм. Скорость детонации вещества НКТ $D = 6,65$ км/с при плотности заряда 1,61 г/см³. Минимальный заряд по гексогену в гильзе от КД № 8 равен 0,15–0,20 г. Чувствительность к удару комплекса НКТ меньше, чем чувствительность ТЭНа. Продукт негигроскопичен. Соединение НКТ менее токсично, чем перхлорат пентааммин(5-циано-2Н-тетразolato-N²)кобальта(III) (комплекс СР).

Технологический процесс получения НКТ аналогичен технологическому процессу приготовления вещества СР. Целевой комплекс синтезируют из комплексной соли АРСР и натриевой соли 5-нитротетразола в водном хлорнокислом растворе при 95–100°C в течение трех часов. Процесс очистки комплекса НКТ от примесей принципиально не отличается от способа приготовления товарного вещества СР.

Металлокомплекс НКТ был протестирован в России в устройствах для торпедирования глубоких нефтяных и газовых скважин. Было установлено, что устройства, содержащие НКТ в качестве инициирующего заряда, безотказно работают после выдержки в скважинах в течение шести часов при 150°C и давлении скважинной жидкости около 80 МПа, т. е. данный металлокомплекс может быть рекомендован для применения в кумулятивных перфораторах.

Как одно из наиболее перспективных ВВ для безопасных средств инициирования, в том числе лазерных, с середины 80-х годов прошлого века [13, 14] рассматривается соединение **перхлорат тетрааммин-цис-бис(5-нитро-2Н-тетразolato-N²)кобальта(III)** (BNCP), которое по сути является разновидностью комплекса NCP. BNCP рекомендовано для применения в прострелочно-взрывной аппаратуре торпедирования нефтяных и газовых скважин. Структурная формула соединения BNCP имеет следующий вид:

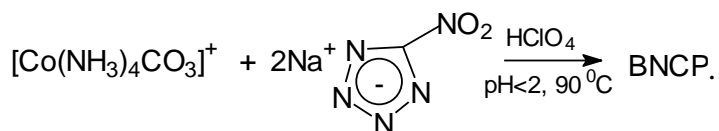


Плотность монокристалла вещества BNCP составляет 2,05 г/см³, скорость детонации при плотности 1,79 г/см³ равна 7117 м/с. Температура начала интенсивного разложения (при скорости нагрева 20°С /мин) равна $T_{нр} = 269^{\circ}\text{C}$.

Минимальный заряд BNCP по гексогену в гильзе от КД № 8 равен 0,05 г. Время перехода горения в детонацию у данного комплекса ~ 10 мкс. Его чувствительность к удару выше, чем у вещества СР, но меньше, чем у ТЭНа.

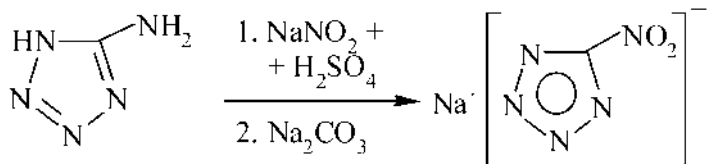
Комплекс BNCP является светочувствительным взрывчатым веществом и легко инициируется импульсным лазерным излучением [15, 16]. Но недостатками BNCP как светочувствительного ВВ является довольно большое время задержки воспламенения и высокие значения порога инициирования. Например, время задержки инициирования BNCP одиночным лазерным импульсом (длина волны 1,06 мкм, длительность импульса — 700 мкс, диаметр луча 1,85 мм), в зависимости от размера кристаллов, составило от ~ 500 мкс до ~ 320 мкс, при этом порог инициирования изменялся от 5,28 мДж до 3,85 мДж [17].

Вещество BNCP получают по реакции



Реакция протекает при температуре около 90°С и времени выдержки около 3 ч. Выход комплекса BNCP составлял 50–60%, считая по комплексному карбонату кобальта.

В синтезе BNCP исходный тетраамминат кобальта использовали в виде перхлората $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{ClO}_4$ или нитрата $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$, синтез и свойства которых подробно описаны в литературе. Натриевую соль 5-нитротетразола получают или по реакции Зандмейера в присутствии солей меди (см. раздел 3.2), или в результате следующего некаталитического процесса:



Реакцию проводят в две стадии. На первом этапе диазотируют 5-аминотетразол избытком нитрита натрия в среде серной кислоты. На втором этапе реакционную массу нейтрализуют карбонатом натрия, отгоняют воду и экстрагируют целевой продукт ацетоном из смеси солей. Нитротетразолат натрия выделяют в виде кристаллогидрата, который менее опасен в обращении, чем безводная соль. Выход комплекса BNCP составляет 50–60%, считая по комплексному карбонату кобальта.

Альтернативным внешнему нагреву источником повышения температуры реакционной массы является микроволновая активация (МВА). Известно, что микроволновая активация химических процессов представляет собой эффективный метод их ускорения. Химическая система, если в ее составе присут-

ствуют полярные молекулы или ионы, в электромагнитном поле сверхвысокой частоты (СВЧ-диапазона) может активно поглощать энергию поля, трансформировать ее в тепло и вследствие этого разогреваться. Воздействие микроволновой активации на скорость получения и выход комплекса BNCP было изучено с помощью установки микроволнового синтеза MicroSynt итальянской компании Mile Stone. Источником МВА служили два магнетрона суммарной мощностью 1600 Вт, обеспечивающие равномерное электромагнитное поле с рабочей частотой 2450 МГц. Синтез вещества BNCP проводили при температуре кипения раствора (102°C). Было показано, что МВА дала возможность сократить время реакции до 40 минут и увеличить выход комплекса кобальта до 80%.

Комплекс BNCP рекомендован для применения в протрелочно-взрывной аппаратуре торпедирования нефтяных и газовых скважин и систем пироавтоматики ракетных комплексов США, в конструкциях полупроводниковых и оптических детонаторов.

Однако в состав данного комплекса, так же как и в другие комплексные перхлораты амминатов кобальта (III) с тетраэдрическими лигандами, входит биологически опасный перхлорат-анион. Кроме того, дерматиты, астма, удушье, респираторная гиперчувствительность, диффузный узелковый фиброз являются потенциально возможными заболеваниями при повышенном содержании металлического кобальта в окружающей среде в результате использования этого комплекса [18]. Потому комплексный перхлорат BNCP (и другие перхлораты амминатов кобальта (III)) могут быть причислены к «зеленым» ИВВ [10, 19] весьма условно.

В настоящее время поиск «зеленых» ВВ продолжается, в том числе среди комплексных солей 5-нитротетразола (HNT). Исследователями из Лос-Аламосской Национальной лаборатории представлены как идеальные «зеленые» иницирующие вещества, отвечающие всем их шести критериям, медные и железные комплексные соли HNT состава [11]:



где Кат = NH_4 , Na, M = Fe, Cu.

Исследователи из ЛАНЛ утверждают, что эксплуатационные свойства этих металлокомплексов легко регулировать природой Кат и М, а также содержанием аниона нитротетразола в молекуле.

Испытания показали: опытные капсули- и электродетонаторы, содержащие иницирующие заряды комплексов



по своим характеристикам не отличались от штатных средств иницирования, снаряженных азидом свинца. При высоких давлениях комплексы перепрессовываются.

Некоторые характеристики комплексных нитротетразолатов Fe^{II} и Cu^{II} приведены в таблице 3.1.

Однако промышленного производства этих металлокомплексов в настоящее время не существует.

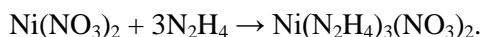
Таблица 3.1

Свойства металлокомплексных нитротетразолатов Fe^{II} и Cu^{II}

Металлокомплекс	Плотность моно- кристалла, г/см ³	Чувствительность к электрической искре, Дж	$T_{нир}$, °С (ДСК)
Na ₂ [Fe ^{II} (NT) ₄ (H ₂ O) ₂]	2,2	>0,36	250
Na ₂ [Cu ^{II} (NT) ₄ (H ₂ O) ₂]	2,1	>0,36	259

Поиск экологически чистых энергонасыщенных соединений, не наносящих вред окружающей среде, заставил исследователей вернуться к гидразинам никеля с анионами-окислителями, относящимся к классу металлокомплексных солей. То, что эти соли имеют короткий участок перехода горения в детонацию и могут использоваться для инициирования органических энергонасыщенных веществ, известно около ста лет [15]. Однако эти соединения по эффективности уступают азиду свинца, поэтому до последнего времени и не рассматривалась возможность их практического применения в КД и ЭД. Тем не менее в настоящее время одним из перспективных «зеленых» энергонасыщенных соединений, способных заменить азид свинца в промышленных КД и ЭД, является **комплексный нитрат гидразинникеля (II)** — Ni(N₂H₄)₃(NO₃)₂, хотя инициирующая способность у него меньше, чем у азид свинца. Нитрат гидразинникеля (вещество розового цвета) устойчив к действию солнечного света и рентгеновского излучения, малочувствителен к зарядам статического электричества. Плотность монокристалла комплекса 2,129 г/см³. Плотность прессованного заряда комплекса Ni(N₂H₄)₃(NO₃)₂ равна 1,55 г/см³ (при давлении прессования 20–40 МПа) и около 1,70 г/см³ (при давлении прессования 60–80 МПа). Заряды комплексного нитрата гидразинникеля перепрессовываются при давлении свыше 60 МПа. Температура вспышки ($T_{всп}$) комплексного гидразината никеля при 5-секундной задержке составляет ~ 167°C. Температура начала интенсивного разложения данного металлокомплекса $T_{нир} \sim 220^\circ\text{C}$.

Скорость детонации металлокомплекса ~ 7,0 км/с при плотности заряда 1,7 г/см³. Минимальный заряд Ni(N₂H₄)₃(NO₃)₂ в гильзе от КД № 8 по ТЭНу равен 0,15 г. Комплексный нитрат никеля получают при смешении в воде при температуре 650°C гидразингидрата и нитрата никеля:



В Китае нитрат гидразинникеля применяется в промышленных «зеленых» КД и ЭД в угольной промышленности. Недостатками данного комплекса являются невысокая эффективность, высокая чувствительность к удару и низкая термостойкость. В Китае разработана промышленная технология получения нитрата гидразинникеля, позволяющая безопасно получать до 5 кг продукта за одно осаждение. Его получают из доступного сырья в стандартной аппаратуре в водной среде и производят на полупромышленной установке, которая полностью обеспечивает потребности угольной отрасли Китая в этом ИВВ.

Необходимо отметить, что, хотя никель относится к биометаллам, он является активным канцерогеном. Сравнительно малая подвижность этого метал-

ла обуславливает его достаточно равномерное распределение в природных средах. Следовательно, при повышенном содержании никеля в окружающей среде вследствие массового использования нитрата гидразинникеля в СИ неблагоприятное действие металла на живые организмы будет продолжаться достаточно длительное время.

В заключение следует отметить, что поиски малотоксичных («зеленых») энергонасыщенных веществ идут во всем мире. Есть успехи. Так, например, в России запатентован ударный состав для капсулей-воспламенителей, который не содержит экотоксикантов I группы опасности. Этот состав состоит из диазодинитрофенола (15–35 масс.%), калиевой соли азидодинитрофенола (35–50%), тетразена (3–10%), перманганата калия (5–30%), жильного кварца в качестве инертного сенсibilизатора (10–30%) и полимера (1,0–2,5%). Но в целом пока оптимального решения проблемы замены высокотоксичных АС и ТНРС на «зеленые» ИВВ и создания не загрязняющих окружающую среду СИ, подтвержденного коммерческим выпуском экологических как промышленных, так и военных КД, ЭД и КВ, не имеется.

3.7. Пиротехнические составы, применяемые в средствах инициирования

Пиротехнический состав (ПТС) — это механическая смесь дисперсных компонентов: неорганического окислителя и металлического горючего с добавками органического вещества — цементатора. По степени гомогенности находится посередине между конденсированным топливом и индивидуальными веществами (или гомогенными смесями) [20]. Взрывчатое превращение в ПТС осуществляется в режиме горения.

Пиротехнические составы применяются, как правило, в тех средствах инициирования, в которых в той или иной степени есть функция замедления. К таким СИ относятся, например, капсули-детонаторы короткозамедленного или замедленного действия, капсули-воспламенители в ударно-воспламенительных составах (УВС), в воспламенительных составах ЭВ, а также в газогенерирующих устройствах [20].

Пиротехнические составы для газогенерирующих устройств в настоящем учебном пособии рассматриваться не будут, коротко о них изложено в [1].

Рассмотрим пиротехнические составы, которые входят в УВС капсулей-воспламенителей. Отметим, что под УВС мы будем понимать все составы, предназначенные как для *капсулей ударного действия*, так и для *капсулей-воспламенителей накового действия*, а также терочные составы. УВС служат в основном для воспламенения метательных зарядов для выстрелов различного назначения.

Таким образом, исключением из воспламенительных составов вышеприведенного действия являются составы теплового действия, которые срабатывают от тепла, подводимого лучом пламени, нагретым газом, нагретым электрическим проводником, электрической искрой. Тепловые составы применяются в средствах воспламенения и средствах взрывания артиллерийских трубок и

взрывателей, взрывательных устройствах инженерных боеприпасов, а также в средствах воспламенения пороховых и ракетных зарядов. Наиболее широко используются тепловые составы, действующие от тепла, создаваемого электрическим током, в электрических средствах инициирования.

Прежде всего отметим, что ударно-воспламенительные составы представляют собой механическую смесь, основными компонентами которой являются [1]:

- 1) инициирующие ВВ;
- 2) ВВ, повышающие чувствительность к удару — тетразен, ТЭН;
- 3) окислители — хлорат калия ($KClO_3$), перхлорат калия ($KClO_4$),
- 4) двуокись свинца (PbO_2) и хромат свинца ($PbCrO_4$) (PbO_2 и $PbCrO_4$

применяются для снижения скорости горения или взрывчатого превращения) и нитрат свинца ($Pb(NO_3)_2$), нитрат бария ($Ba(NO_3)_2$) и калия (KNO_3) применяются в качестве добавок к основному окислителю, хотя в процентном содержании они могут превосходить основной окислитель;

5) горючие — сульфид сурьмы, или антимоний (применяется также и для сенсibilизации капсюльного состава ввиду высокой твердости кристаллов с острыми гранями), и сплав кальция и кремния (соотношение между Ca и Si, как правило, находится в пределах 3:7 по массе (для легкого измельчения), но соотношение может и отличаться) — кальция силицид (он также повышает и чувствительность состава, хотя его твердость ниже, чем у антимония), нитроцеллюлоза, свинца тиоцинат, сера, сажа и порошкообразные металлы (алюминий (применяется в виде пудры в количестве 2–3% для повышения искрометности), магний, цирконий и их сплавы);

6) инертные добавки-наполнители, которые повышают чувствительность (стеклянный порошок, порошкообразные алюминий, песок, и титан), из других инертных добавок — графит и бор;

7) связующие — аравийская и трагакантовая камедь, клей, декстрин, нитроцеллюлоза, натрия альгинат и др.

Смеси веществ в различном сочетании из пунктов 3–6 и являются, по сути, пиротехническими составами.

Воспламенительные составы для электрических средств воспламенения также состоят из горючего, окислителя и связующего, для резкости в них вводят ИВВ и псевдо-ИВВ (ТНПС). Типичная рецептура пиротехнического состава Сж45П55К2 для ЭВ следующая: ($Pb_2[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) (свинец железистосинеродистый, горючее) — 45%, $KClO_4$ (перхлорат калия, окислитель) — 55%, $C_{19}H_{29}COOH$ (канифоль, связующее) — 2% (сверх 100%) [1]. В воспламенительный состав с данным ПТС вводят навеску ТНПС.

Рассмотрим **замедлительные составы**, которыми снаряжаются КД короткозамедленного (КДКЗ) и замедленного (КДЗД) действия, и в состав которых входят *пиротехнические смеси*.

Исторически первыми *замедлительными составами* были газовые составы в виде столбика черного пороха или пиротехнические составы типа нитрат калия (KNO_3) — 70%, пероксид бария (BaO_2) — 20%, идитол (смола) — 10%. Однако выделяющиеся газы при закрытом дульце КД повышают давление и со-

здают неустойчивую скорость горения состава. По этой причине в настоящее время применяют в основном безгазовые составы, в которых при горении образуются твердые продукты в виде шлаков. Ни в одном из составов не выдерживается стехиометрическое соотношение между окислителем и горючим. Обычно такие составы имеют отрицательный кислородный баланс ($КБ = -10 \div -20\%$). Но даже при стехиометрическом соотношении полного сгорания не происходит, а при горении органического цементатора состава могут образовываться газы CO и CO_2 . Кроме того, при температуре $2000\text{--}2800^\circ\text{C}$ часть продуктов может быть в жидком или парообразном виде.

В качестве *окислителей* в замедлительных составах (ЗС) применяются: свинцовый сурик (Pb_3O_4), пероксид бария (BaO_2), оксид меди (II) (CuO), диоксид свинца (PbO_2), хромат свинца ($PbCrO_4$) и др. К окислителям ЗС предъявляются требования:

1) по химической чистоте. Допускаются минеральные примеси не более 5–6%. Показателем чистоты для некоторых окислителей служит дисперсность. Так, для свинцового сурика средний размер частиц 10 мкм свидетельствует о содержании основного продукта — 98%;

2) дисперсность. Размер частиц до 50 мкм не сказывается на скорости горения составов, но и без того традиционно размер частиц мал. Так, например, у пероксида бария (BaO_2) размер частиц ~ 5 мкм. Иногда вместо размера частиц оперируют величиной удельной наружной поверхности.

В качестве *горючего* в замедлительных составах применяются: кремний (Si), силикокальций (CaSi), ферросиликохром (FeSiCr), Ti, B, Zr, Sb и другие. Горючие для замедлительных составов должны удовлетворять требованиям по химической чистоте и дисперсности. В порошках могут встречаться механические и химические примеси, которые подразделяются на активные и пассивные. К активным примесям относятся примеси, которые вносят ощутимый энергетический вклад в реакцию горения составов: C, Al, Ca, Mg. Допускается содержание активных примесей от 5 до 10%. В качестве пассивных примесей, которые мало влияют на процесс горения, рассматриваются SiO_2 , $CaCO_3$, Mn и другие. По нормам допускается содержание пассивных примесей до 4%.

К дисперсности горючих компонентов предъявляются повышенные требования, так как от этого параметра зависит плоскопараллельность фронта горения состава. При этом стремятся к получению фракций с малым распределением по размерам. Чем меньше размер частиц и их разброс внутри фракции, тем ровнее идет горение. Так, например, если размер частиц Si до 5 мкм $\sim 85\%$, 5–20 мкм — 10%, 20–25 мкм — 5%, то это позволяет получить в КДКЗ минимальный разброс времени замедления.

В реальных условиях производства КДКЗ и КДЗД величина времени замедления определяется:

- 1) рецептурой;
- 2) массой;
- 3) плотностью запрессовки состава.

Рецептуры замедлительных составов

В промышленности для обозначения рецептур замедлительных составов не используют латинские названия, а применяют их русский эквивалент. Например, Si — Кр, Pb₃O₄ — Сс (свинцовый сурик), CuO — Мо (меди окись), FeSi — ФС, FeSiCr — ФСХ, BaCrO₄ — Бх и т. д.

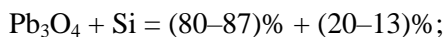
В случае применения цементаторов их количество не оговаривается, хотя на практике содержание цементатора колеблется от 0,4% до 1,5% сверх 100%. Пример ЗС: Кр50Сс50К, т. е. Si — 50%, Pb₃O₄ — 50%, коллоксилин — 0,4% сверх 100%.

Роль цементатора в составе заключается:

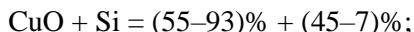
- 1) в увеличении механической прочности столбика состава;
- 2) в повышении технологичности состава, т. е. уменьшении пыления, повышении точности взятия навески объемным способом;
- 3) в уменьшении пористости состава — уменьшении фильтрации горячих газов в состав перед фронтом горения и, как следствие, уменьшении скорости горения.

Наиболее широко применяются следующие составы с кремнием:

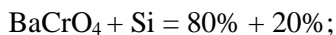
- 1) для малого времени замедления (на 15–105 мс):



- 2) для относительно среднего времени замедления (на 70–230 мс):



- 3) для замедления >230 мс:



4) для еще большего времени замедления в гильзах 20 мм и 25 мм применяются зажигательные и замедлительные составы на 350–1500 мс — Кр45Сс55 и Кр12Мо88, на 2–6 с — ФС15Сс85 и Фс13Сс40Бх47, на 8–10 с — ФС15Сс85 и ФС12Сс16Бх72.

При стандартном размере колпачков или гильз масса замедлительного состава определяет размер (высоту) столбика замедлительного состава. Следует учитывать, что форс огня от воспламенителя способен пробить слой замедлительного состава на глубину 0,3–0,5 мм, поэтому минимальная величина навески должна быть 0,15–0,20 г. В КЗДЗ больших номеров масса ЗС может достигать 1 г и больше.

Чем плотнее замедлительный состав, тем меньше размер пор между частицами, тем меньше толщина прогретого слоя, тем медленнее горит замедлительный состав. Отметим, что в отличие от индивидуального ИВВ компоненты замедлительного состава, особенно горючие, обладают высокой механической прочностью и высокой дисперсностью, вследствие чего они обладают плохой уплотняемостью. По этой причине даже при давлении прессования 200 МПа пористость остается на уровне (10–20)%.

Тем не менее для большинства замедлительных составов указанное значение давления прессования является оптимальным, так как дальнейшее увели-

чение давления приводит лишь к незначительному увеличению плотности, но при этом приводит к быстрому износу пресс-инструмента.

3.8. Ударно-воспламенительные составы

Выше мы уже отметили, что не будем различать капсульные составы (КС) для капсулей-воспламенителей ударного действия и капсулей-воспламенителей напольного (КВН) типа. Тем не менее, отметим, что рецептуры КС для КВ напольного действия не отличаются от КВ ударного действия, но они могут отличаться по соотношению компонентов.

Так, процентное содержание ИВВ в КС для КВ напольного действия больше, чем в КС для КВ ударного действия. Это связано с тем обстоятельством, что напольный состав должен обладать большей фугасностью и большим количеством выделяющихся газов, чтобы передать инициирующий импульс пиротехническому или пороховому замедлителю или капсулодетонатору, которые, как правило, пространственно отделены от КВН многими элементами. Таким образом, большая пространственность приводит к большему содержанию ИВВ в напольных составах

Составы для капсулей-воспламенителей подразделяются обычно на шесть типов [1].

1. *Гремучертутные корродирующие* — первые ударные составы, известные еще с середины XIX века (см. главу 1). Данные составы содержат гремучую ртуть и хлорат калия. Продукты сгорания, в основном хлорид калия, вызывают интенсивное оржавление ствола и в связи с этим необходимость его тщательной чистки, поэтому такие составы, как мы и отмечали в главе 1, практически вышли из применения даже в гражданском оружии.

2. *Корродирующие без гремучей ртути* — УВС, разработанные главным образом в США из-за отсутствия на тот момент сырья для производства гремучей ртути. В США такие составы, предназначенные для производства огнестрельного оружия, выпускались с конца XIX в. до середины XX в. Подобные составы, предназначенные для замедлителей, выпускаются и в настоящее время.

3. *Гремучертутные некорродирующие*. Для предотвращения оржавления стволов в конце XIX века германские исследователи заменили хлорат калия нитратом бария. Впоследствии такие составы были заменены некорродирующими составами без гремучей ртути.

4. *Некорродирующие без гремучей ртути* (на основе соединений свинца). Работы по изысканию новых составов, не содержащих хлората калия и дорогой (и крайне экологически грязной) гремучей ртути, проводились и проводятся постоянно. Первый подобный состав на основе стифната свинца появился в Германии в 1928 г. под названием «Synoxyd». В настоящее время неоржавляющие составы на основе стифната свинца, тетразена и нитрата бария являются основными и состоят на вооружении во всех странах мира.

5. *Составы без соединений свинца* — на основе соединений ДДНФ (динитродиазофенола), щелочных солей нитробензофураксанов (KDNBF), стронция

диазодинитрорезорцината, органических азидов и других, которые были рассмотрены выше. В качестве окислителя в таких составах используют перекись цинка, а в качестве добавок тетразен и титан. Можно полагать, что такие составы со временем полностью заменят составы на основе стифната свинца.

6. *Прочие составы* — составы с использованием крайне редко применяющихся компонентов: красного фосфора, стабанатов (комплексных солей нитраминотетразолата и стифната свинца), комплексной соли гипофосфита и нитрата свинца. Широкого применения подобные составы не нашли.

Одним из главных требований, предъявляемых к ударным составам, является обеспечение времени срабатывания в пределах 20–40 мкс, что достигается, как правило, благодаря взрывчатому превращению в режиме детонации [1].

Кроме того, такие составы должны иметь пиротехническую пару, дающую тепло: окислитель и горючее. Поэтому штатные ударные составы содержат инициирующие (или псевдоинициирующие) ВВ, в частности гремучую ртуть, ТНРС, тетразен, а также компоненты пиротехнических составов. Наиболее употребительными компонентами классических ударных составов являются компоненты пиротехнических составов, такие как бертолетова соль, нитрат бария и антимоний. В ряде случаев нитрат бария заменяют нитратом свинца [1] (см. таблицу 3.4).

Существующие гремучертутные воспламенительные составы (ОСТ В84–879–81) состоят из гремучей ртути, антимония и бертолетовой соли (табл. 3.2).

Составы имеют плотность 1,35–1,40 г/см³ и обладают чувствительностью на копре К–44–1: $H_0 = 15$ мм, $H_{100} = 35–60$ мм.

Данные составы предназначены для снаряжения «КВ-3», «КВ-24», «КВ-25», «КВ-26», «КВ-27», «ЦБО», «Жевело», «Жевело-М».

Таблица 3.2

Рецептуры гремучертутных оржавляющих УВС

Компоненты	Процентный состав и применение УВС		
	«КВ-27», «ЦБО»	«КВ-24», «КВ-25», «КВ-26»	«КВ-3», Жевело», «Жевело-М»
Гремучая ртуть	16,5±1,5	25±1,5	35±1,5
Бертолетова соль	55±2	37,5±2,0	40±2,0
Антимоний	28,5±1,5	37,5±2,0	25±1,5

Термодинамические свойства продуктов горения ударно-воспламенительных составов, представленных в таблице 3.2, при давлении $P = 10$ МПа следующие:

- температура горения $T_f = 2120–2575^\circ\text{C}$;
- удельный объем продуктов горения $W_{ПВ} = 0,1819–0,2654$ м³/кг;
- минимальная энергия воспламенения (2 группа) — $4 \cdot 10^{-3}$ Дж.

В соответствии с ОСТ В 84–1741–79 известен неоржавляющий капсюльный состав, состоящий из ТНРС (15%), тетразена (2%), антимония (41%) и бертолетовой соли (42%) с плотностью $\rho = 1,26$ г/см³.

Температура вспышки данного состава находится в диапазоне 175–300°C.

Чувствительность к удару составляет: нижний предел — $H_0 = 15$ мм, верхний предел — $H_{100} = 40$ мм. Чувствительность к трению: при угле сбрасывания маятника 35° и при давлении нормального прижатия 33 МПа происходит 100% воспламенения. Чувствительность к электрическому импульсу составляет $1 \cdot 10^{-4}$ Дж.

Термодинамические свойства продуктов горения данного УВС при давлении $P=10$ МПа:

- температура горения $T_f = 2120\text{--}2575^\circ\text{C}$;
- удельный объем продуктов взрыва $W_{ПВ} = 0,1963$ м³/кг;
- масса конденсированных продуктов — 34%.

Кроме оржавляющих УВС в СССР и РФ производились и производятся неоржавляющие ударно-воспламенительные составы, предназначенные, как правило, для коммерческих капсюлей-воспламенителей, в том числе для зарубежных конструкций.

В РФ в названия капсюлей-воспламенителей с неоржавляющими УВС добавлена буква «Н». Например, КВ-26Н или КВ-24Н.

Рецептуры неоржавляющих составов приведены в таблицах 3.3 и 3.4 (приведены рецептуры УВС, запатентованные АО «Муромский приборостроительный завод») [1].

Таблица 3.3

Неоржавляющие УВС в СССР

Компоненты	Процентный состав и применение УВС		
	КВ-162 (полуоржавляющий)	КВ-10	ЦБО-Н Жевело-Н КВ-209
ТНПС	15±2,0	24±3,5	35±3,0
Тетразен	2±0,5	1±0,5	3,0±2,0
Бертолетова соль	42±2,5	—	—
Нитрат бария	—	45±3,0	42±3,0
Антимоний	41±2,5	25±2,0	15±3,0
Двуокись свинца	—	5±2,0	5±2,0
Алюминиевая пудра	—	—	8±3,0 Сгранулирована с антимонием

Таблица 3.4

Рецептуры неоржавляющих УВС АО «Муромский приборостроительный завод»

Компоненты	Процентный состав УВС			
ТНПС	35±3,0	35±3,0	36±3,0	19±2,5
Тетразен	3±2,0	5±2,0	3±2,0	
Нитрат бария	42±3,0	42±3,0		45±2,5
Нитрат свинца			46±2,0	
Антимоний	15±3,0	15±3,0	10±3,0	
Диоксид свинца			5±2,0	
ОСК	5±2,0	3±2,0		
ДДФ				16±2,0
Керамика				20±2,0
Графит (>100%)			0,2	0,3

АО «Новосибирский механический завод “Искра”» также разработал и запатентовал (патент РФ № 2296733) неоржавляющий состав (и применил его в капсуле KB-24H):

- тетразен — 2%;
- ТНРС — 18%;
- ТЭН — 7%;
- силицид кальция — 51%;
- нитрат бария — 22%.

АО «НПП “Краснознаменец”» запатентовал неоржавляющий состав (патент РФ № 2188811) со следующей рецептурой:

- тетразен — 10–12%;
- ТНРС — 20–40%;
- нитрат бария — 25–40%;
- бор — 2–5%;
- диоксид свинца — 3–7%;
- ТЭН — 2–7%;
- антимоний — 15–30%.

Особенностью данного состава является наличие ТНРС, в кристаллы которого включаются частицы бора при получении продукта.

Для снаряжения KB типа «Жевело-Н» и KB-209 применяется ударный неоржавляющий состав (ТУ 75–13104135–89) с рецептурой:

- тетразен — 3%;
- ТНРС — 35%;
- антимоний — 7%;
- диоксид свинца — 5%;
- нитрат бария — 42%;
- алюминиевая пудра — 8%.

Гравиметрическая плотность данного УВС составляет 1,45 г/см³, его температура вспышки — 180±5°C. Термодинамические свойства продуктов горения состава при давлении $P = 10$ МПа:

- температура горения $T_f = 3111^\circ\text{C}$;
- удельный объем продуктов взрыва $W_{ПВ} = 0,3560$ м³/кг;
- масса конденсированных продуктов — 30%;
- минимальная энергия воспламенения (1 группа) — $2,4 \cdot 10^{-5}$ Дж;
- чувствительность к удару: $H_0 = 15$ мм, $H_{100} = 35$ мм.

По ТУ 7282-009-075516043-2003 известен неоржавляющий состав, предназначенный для снаряжения KB центрального боя, со следующей рецептурой:

- тетразен — 3%;
- ТНРС — 36%;
- антимоний — 10%;
- диоксид свинца — 5%;
- нитрат свинца — 46%;
- графит (сверх 100%) — 8%.

Гравиметрическая плотность представленного состава составляет 1,9–2,0 г/см³, температура вспышки — 165±5°C. Термодинамические свойства продуктов горения УВС при давлении $P = 10$ МПа:

- температура горения $T_f = 2596^\circ\text{C}$;
- удельный объем продуктов взрыва $W_{ПВ} = 0,4454 \text{ м}^3/\text{кг}$;
- масса конденсированных продуктов — 0%;
- минимальная энергия воспламенения (1 группа) — $< 10^{-5}$ Дж;
- чувствительность к удару: $H_0 = 15 \text{ мм}$, $H_{100} = 35 \text{ мм}$; груз массой 0,2 кг с высоты 4 см — 100% взрывов, 1 см — 100% отказов;
- чувствительность к трению: угол сбрасывания маятника 25° , давление нормального прижатия 60 МПа — 100% воспламенения.

Отметим и другой неоржавляющий УВС, который также предназначен для снаряжения КВ центрального боя к спортивным и охотничьим патронам и для снаряжения патрона индустриального, но имеет резко отличающуюся от предыдущего УВС рецептуру:

- тетразен — 3,6%;
- диазодинитрофенол — 58,4%;
- одноосновный стифнат калия — 22,0%;
- песок — 16%;
- графит (сверх 100%) — 0,2–0,3%.

Термодинамические свойства продуктов горения УВС при давлении $P = 10 \text{ МПа}$:

- температура горения $T_f = 1857\text{--}1894^\circ\text{C}$;
- удельный объем продуктов взрыва $W_{ПВ} = 0,5763\text{--}0,5774 \text{ м}^3/\text{кг}$;
- масса конденсированных продуктов — 22,4%.

Остановимся на особенностях УВС для зарубежных (западноевропейских и американских) патронных капсюлей-воспламенителей. В первую очередь для них характерно полное отсутствие в качестве иницирующего ВВ гремучей ртути, а УВС обладают неоржавляемостью стволов оружия. Отсутствие оржавляемости обеспечивается за счет применения в составах в качестве окислителя нитрата бария — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, в отличие от его собрата в оржавляющих УВС — хлората калия KClO_3 (бертолетовой соли). Однако использование в капсюльных составах в качестве окислителя нитрата бария взамен хлората калия ухудшает кислородный баланс при горении и, как следствие, приводит к искрению во время выстрела на срезе ствола и из ствольной коробки оружия. При стрельбе в темное время суток искрение становится заметным, что, несомненно, является крупным недостатком таких составов.

Однако трехкомпонентные гремучертутные составы на основе гремучей ртути, бертолетовой соли и трехсернистой сурьмы (антимония) обеспечивают наиболее стабильную работу капсюльных изделий, что особенно характерно для стрелковых патронов. Замена гремучей ртути (фульмината ртути) на тринитрорезорцинат свинца (ТНРС) неизбежно приводит к введению в ударно-воспламенительный состав четвертого компонента — тетразена в качестве сенсibilизатора для поддержания чувствительности капсюля к ударному импульсу. Это обстоятельство, бесспорно, оказывает влияние на стабильность характеристик средств воспламенения из-за большей неоднородности компонентов ударно-воспламенительных составов [21].

3.9. Перспективные инициирующие взрывчатые вещества и составы

Как мы уже отмечали выше, наиболее перспективными ИВВ и ИВС (УВС) могут потенциально считаться все «зеленые» инициирующие взрывчатые вещества и ударно-воспламенительные составы, в которых также имеются такие ИВВ, отсутствуют перхлораты в качестве окислителей и вредные пиротехнические пары (сульфид сурьмы и нитрат бария или свинца).

Наиболее перспективными ИВВ и ИВС, следует полагать, являются индивидуальные вещества, в которых отсутствуют любые металлы в том или ином виде, а также составы, не содержащие ИВВ. В дальнейшем такие перспективные ИВС будем называть энергетическими композиционными составами/системами (ЭКС) или энергонасыщенными композитами (ЭНК). Рассмотрим в первую очередь в качестве таких ЭКС *энергонасыщенные композиты на основе пористого кремния*, первые сведения о которых в качестве ИВС появились сравнительно недавно [22, 23].

Можно отметить, что пористый кремний, помимо применения во взрывной энергетике, — материал с широким спектром потенциальных применений, в том числе в катализе, фотонике, электрохимических приложениях и др.

То, что при определенных условиях в присутствии окислителя пористый кремний имеет тенденцию к воспламенению, горению и даже к детонации при механических, электрических и термических воздействиях впервые было отмечено еще в 1992 году P. McCord, S.-L. Yau and A. J. Bard [24].

Пористый кремний получают, как правило, двухсторонним электрохимическим травлением пластин монокристаллического кремния, легированного бором (или мышьяком), с концентрацией носителей заряда $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в HF-содержащем электролите, состоящем из плавиковой кислоты (40 масс.%) и метанола в соотношении 1:1. Травление осуществляли при плотностях тока около $100 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 50–60 минут для формирования пористых кремниевых слоев толщиной $\sim 200 \text{ мкм}$.

На рисунке 3.9, полученном с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приведена морфология поверхности пористой пластины.

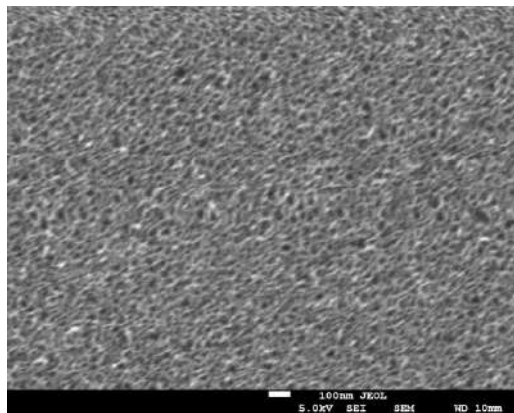


Рис. 3.9

СЭМ-изображение поверхности образца (пластины) пористого кремния

Пластины механически измельчают в шаровой мельнице, просеивают через сито с необходимыми размерами ячеек. По такой технологии получают порошок нанопористого кремния с размером частиц 5–40 мкм.

При диспергировании пластин часть стенок пор разрушалась, и в результате образовывалось какое-то количество пор более крупных размеров (субмикронных или даже микронных). Полученный порошок представлен на рисунке 3.10.

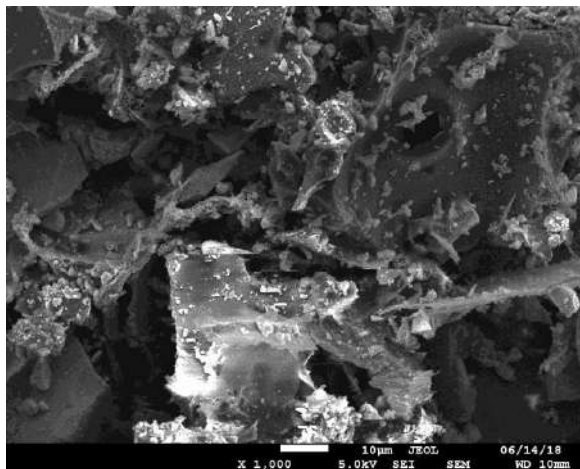


Рис. 3.10

СЭМ-изображение частиц порошка нанопористого кремния

Первая серьезная работа по изучению процессов горения и взрыва в пористом кремнии была проведена Д. Ковалевым и В. И. Тимошенко с соавторами [25]. В этой работе авторы сообщили о наблюдении взрывных реакций даже при криогенных температурах, когда пористый кремний погружался в жидкий кислород.

В докладе [26] впервые была предложена конструкция пиропатрона с энергонасыщенными композициями (ЭНК) на основе пористого кремния, предназначенного для приведения в действие подушек безопасности в автомобилях (см. раздел 7).

Поскольку пористый кремний является горючим, то в качестве окислителя в данной работе были предложены различные перхлораты: KClO_4 , NH_4ClO_4 , и RbClO_4 . Были получены обнадеживающие результаты, которые позволили авторам предположить, что при надлежащем подборе окислителя можно получить работоспособную конструкцию пиропатрона, в которой будет отсутствовать в качестве ИВВ азид свинца.

В работах [27, 28] были рассмотрены энергокомпозиции (ЭНК) на основе нанопористого кремния, в качестве окислителей в которых использовались как перхлораты, так и бризантные взрывчатые вещества (БВВ) ТЭН, гексанитростельбен и сравнительно новое БВ — нитриминотетразол ($\text{CH}_2\text{N}_6\text{O}_2$), а также БВВ — тетразол. Авторы утверждали, что с применением ЭНК на основе нанопористого кремния и нитриминотетразола им удалось создать детонатор для

надежного инициирования взрывчатого состава на основе гексогена и полимерного связующего.

В качестве окислителей, кроме уже вышеупомянутых, применялись также тригидрат перхлората лития ($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), тетрагидрат нитрата кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), тригидрат нитрата лития ($\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), хлорная кислота (HClO_4), сера [29], тетрагидрат нитрата марганца ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), гидрат нитрата гадолиния ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ($x \approx 6$), пятиокись йода (I_2O_5) и гексагидрат нитрата магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [30].

Полагают, что наиболее эффективными окислителями являются перхлораты, так как они имеют высокое содержание кислорода и относительно стабильны по сравнению с другими окислителями, а наиболее оптимальный из них перхлорат натрия [29]. Теплота взрыва ЭНК на основе нанопористого кремния с перхлоратом натрия — 20 МДж/кг [30]. Однако большинство перхлоратов гигроскопичны, а негигроскопичные перхлораты калия и рубидия нерастворимы в обычных растворителях. Малогигроскопичный перхлорат аммония после испарения растворителя выдавливается из пор кремния на поверхность. По скорости горения неплохие результаты показал ЭНК с тетрагидратом нитрата марганца (~ 28 м/с) [30], при этом его теплота взрыва — 12,5 МДж/кг. Одной из основных проблем при создании ЭНК на основе нанопористого кремния является определение точного количества окислителя, необходимого для высокоэнтальпийной экзотермической реакции с горючим.

Результаты, полученные в работе [22], свидетельствовали о высокой активности наноструктурированной поверхности пористого кремния по отношению к окислителям, площади удельной поверхности и содержанию водорода. Это проявляется в чрезвычайно высоком уровне чувствительности к удару бинарных систем на основе пористого кремния и окислителя, которые содержали всего 4 масс.% перхлората кальция. По мнению авторов, высокая активность поверхности наноструктурированного пористого кремния, по-видимому, еще в большей степени может проявиться по мере приближения состава бинарной систем к стехиометрическому соотношению компонентов.

В принципе, в настоящее время в патентной литературе приводится достаточно большой ряд патентов на создание ЭНК на основе нанопористого кремния и окислителя. Так, например, в патенте США № 6984274 [31] описан ЭНК, который содержит нанопористый кремний в качестве горючего и окислитель (например, пероксид водорода). При этом, как это часто случается в патентах, в качестве окислителей была заявлена большая группа соединений, а нанопористый кремний имел чрезвычайно широкий диапазон размера пор (2–1000 нм). Справедливости ради авторы уточняют, что предпочтительнее размеры пор от 2 до 200 нм. Пористость патентованного ЭНК также лежит в широком диапазоне: от 10 до 98%. Взрыв инициируется электрической искрой, теоретическая теплота взрыва — 28 МДж/кг.

В патенте США № 6803244 [32] в качестве окислителя обозначен нитрат лития (LiNO_3), который так же, как и перхлораты, является гигроскопичным веществом. Получаемый по данному патенту ЭНК ($\text{nanopor Si} + \text{LiNO}_3$), по утверждению авторов, имеет очень высокие энергетические свойства: темпера-

тура взрыва — 12 000 К, скорость горения — 104 м/с, плотность энергии (теплота взрыва, так же как и в предыдущем патенте, очень высока) — 28 МДж/кг. Можно отметить, что теплота взрыва большинства мощных бризантных ВВ не превосходит 8 МДж/кг [33].

В работе [34] проведено исследование возбуждения взрывчатых превращений в нанопористом кремнии, пропитанном либо раствором перхлората кальция ($\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$), играющего роль окислителя, либо раствором октогена, при помощи электрического взрыва полупроводника. В зависимости от уровня давления и температуры, в исследованных энергетических соединениях (ЭС) возникали режимы взрывчатого превращения — горение или низкоскоростная детонация.

Кроме использования ЭНК на основе нанопористого кремния в качестве ИВВ, в работах [34, 35] рассматривалась возможность их применения и в качестве бризантного взрывчатого вещества.

Высокое энергетическое поведение рассмотренных энергокомпози́тов обычно связывают с очень высокой удельной поверхностью области соприкосновения горючего (кремния) и окислителя, что и приводит к чрезвычайно быстрой реакции [36]. Дополнительным преимуществом ЭНК на основе нанопористого кремния Si по сравнению, например, с энергокомпози́тами на основе наноразмерного алюминия является его большая устойчивость к инициированию электростатическим разрядом (что является основным препятствием для широкого использования нанотермитов на основе наноалюминия) [37].

Отмечается, что наиболее важным в развитии технологии энергокомпози́тов на основе нанопористого кремния являются такие аспекты, как тип используемого окислителя, стабилизация окислителя в порах, влияние поверхностного водорода на долговременную стабильность и энергетические свойства ЭНК [38].

Недавно появилась интересная и относительно неожиданная группа *фосфорорганических соединений*, которые фигурируют в качестве кандидатов на новые «зеленые» ИВВ [39]. Из этой группы соединений, по мнению ряда авторов, заслуживают внимания две субстанции [39–41]: 4,4,6,6,8,8-гексаазидо-1,3,5,7,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵,8λ⁵-тетразатетрафосфин (tetrazatetraphosphocine)-2,2-диамин (diamine) (ДАНА) и 7,7,9,9-тетраазидо-1,4-динитро-1,4,6,8,10-пентаазо-5λ⁵,7λ⁵,9λ⁵-трифосфа-спиро[4.5]дека-5,7,9-триен (ENTA) [41].

3.10. Нанокристаллические взрывчатые вещества. **Общие понятия. Свойства**

В соответствии с одним из видов классификации, приведенной в разделе 1.3, все твердые кристаллические ВВ и ВС подразделяются по размеру их кристаллов. Новейшими и наименее изученными являются твердые взрывчатые вещества и составы, состоящие из наноразмерных компонентов и ингредиентов (в дальнейшем мы будем применять общий термин — наноВВ). Что касается вероятности перспективы применения технологии их изготовления для классических инициирующих взрывчатых веществ, то она маловероятна. Тем не ме-

нее, привлекает идея заменить экологически вредные инициирующие взрывчатые вещества с повышенной чувствительностью практически ко всем видам внешних воздействий на бризантные наноразмерные ВВ с требуемой избирательной чувствительностью к определенному виду внешнего импульса.

Достаточно длительное время исследования наноВВ проводились на изолированных кластерах, содержащих от двух атомов до нескольких сотен, на малых частицах с размером не более 1 нм и на ультрадисперсных порошках. Интерес к нановзрывчатым веществам обусловлен появлением у них возможных (гипотетических) особенных по сравнению с обычным состоянием свойств. Одной из главной причин появления таких свойств является большая доля поверхностных и приповерхностных атомов, достигающих у частиц размером 10 нм примерно 90%. Частицы такого размера обычно проявляют большую химическую и каталитическую активность, а этот фактор, как предполагается, и позволит создать индивидуальные ВВ и взрывчатые составы с заданными свойствами, обладающие повышенной плотностью энергии и скоростью ее освобождения.

Кроме того, в начале исследований (~ 2000-е гг.) при разработке технологий получения наноВВ предполагалось, что наноразмерные компоненты ВВ и ВС позволяют:

1. снизить (или сохранить на уровне исходных компонентов) чувствительность к механическим, ударно-волновым, электростатическим и термическим воздействиям за счет бездефектной кристаллической структуры наноразмерных ВВ;

2. создать композиционные взрывчатые наноструктурные вещества, которые будут проявлять особые свойства, связанные со значительно большей однородностью состава и высокой поверхностью контакта между частицами дисперсных компонентов;

3. увеличить скорость и давление детонации;

4. целенаправленно регулировать скорость энерговыделения и получать повышенные импульсы давления воздушной ударной волны.

Но и более крупные частицы, и даже компактное вещество, если они состоят из очень малых блоков, тоже могут проявлять особенные свойства.

3-е и 4-е из предположительных свойств наноразмерных ВВ связаны с тем, что энергия активации для ряда химических процессов, протекающих в наночастицах, может отличаться от энергии активации для тех же процессов в объемной фазе. В частности, энергия активации для диффузии атомов в наночастицах снижается с уменьшением размера частиц [42].

Изменение подвижности атомов и молекул с изменением размера частиц влияет и на другие процессы, связанные с их подвижностью, в частности на протекание химических реакций. Такое влияние обусловлено тем, что в наноразмерных частицах энергия образования вакансий снижается с уменьшением размера частиц [43, 44], а это, в свою очередь, приводит к увеличению концентрации вакансий в малой частице (N_n) по сравнению с концентрацией в массивном образце (N_∞). Согласно [44], для N_n можно записать выражение

$$N_n = N_\infty \exp\left(\frac{6\sigma w_a}{dkT}\right),$$

где σ — удельная поверхностная энергия; w_a — объем, приходящийся на атом; d — диаметр частицы; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Благодаря повышенной концентрации вакансий частицы становятся более «рыхлыми», что облегчает протекание, в частности, таких процессов, как диффузия и растворение атомов в частицах. Скорость химических реакций в частицах также зависит от их размера, поскольку частота столкновений (атомов молекул) реагирующих компонентов в частицах зависит от коэффициентов диффузии, которые, в свою очередь, зависят от концентрации вакансий в частицах. Между константой скорости реакции с одной стороны и коэффициентом диффузии и радиусом частицы с другой стороны также существует линейная связь.

Трудности изучения нанокристаллических взрывчатых материалов, так же как и принципиальные изменения их свойств в зависимости от изменения размеров частиц, связаны с самими размерами этих частиц. Одна из основных проблем состоит в аттестации нанокристаллических ВВ именно по размерам. Для этого необходима специальная чрезвычайно чувствительная аппаратура. Наиболее часто используемый прямой метод определения размеров наночастиц — электронная микроскопия сталкивается с определенными мерами безопасного обращения и трудностями защиты от влияния на нанокристаллические ЭНМ окружающей среды. Среди косвенных методов определения основным является дифракционный метод, позволяющий по изменению физического уширения дифракционных отражений методами аппроксимации и Фурье-анализа определять средний размер частиц и кристаллитов (области когерентного рассеяния — ОКР) [45]. Кроме того, для исследования наноматериалов, и нанокристаллических ВВ том числе, применяются следующие методы и аппаратура:

- просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;
- сканирующая зондовая микроскопия;
- комбинация сканирующей электронной и зондовой микроскопии;
- атомно-силовая микроскопия;
- сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия с атомным разрешением;
- безапертурная микроскопия ближнего поля;
- метод автодесорбционной микроскопии;
- спектроскопия тонкой структуры полосы поглощения рентгеновских лучей, предназначенного для характеристики наноматериалов;
- микрофокусная дифракция и рассеяние рентгеновских лучей;
- эмиссия электронов на краю поглощения под действием рентгеновских лучей;
- относительная рентгеновская рефлектометрия;
- малоугловое рентгеновское рассеяние;
- спектроскопия фликер-шума;
- сфокусированный ионный пучок;

- рассеяние ионов средних энергий;
- определение твердости с помощью нанометодов вдавливанием;
- хемилюминесценция;
- магнитно-резонансная диагностика.

В настоящее время отсутствует единое мнение по поводу того, какую из размерных характеристик наноразмерных ВВ считать истинной, какой физический и технологический смысл вкладывать в каждую из них. Дело в том, что существуют как минимум три размерные характеристики наноструктурных составляющих кристаллических ЭНМ. В основном это обусловлено тем, что отдельные наночастицы слипаются и образуют агрегаты, размер которых достигает десятых долей микрона, а в некоторых случаях и единиц микрона (рис. 3.11), и влияние такой агрегации на свойства рассматриваемых ВВ неизвестно.

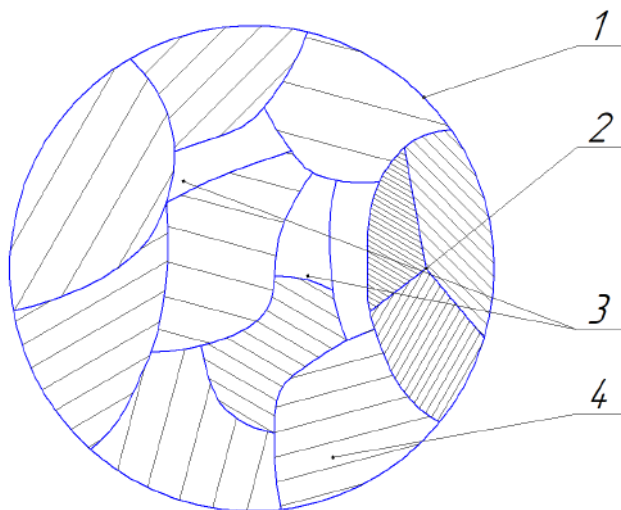


Рис. 3.11

Схематическое изображение нанобъекта, определяющее размерные характеристики нанопорошка:

1 — агрегат; 2 — кристаллит; 3 — поры; 4 — частица.

Кратко остановимся на методах получения наноВВ. В настоящее время нанопорошки ВВ получают только в лабораторных условиях на опытно-экспериментальных установках методами:

- 1) вакуумного осаждения (метод осаждения наночастиц в газовой фазе) на охлаждаемую поверхность [46–49];
- 2) криохимическим способом [50].

На рисунке 3.12 приведена схема экспериментальной установки [50] для синтеза наноматериалов методом осаждения наночастиц в газовой фазе в режиме вакуумного испарения исходных веществ и последующей конденсации паров на охлаждаемой подложке.

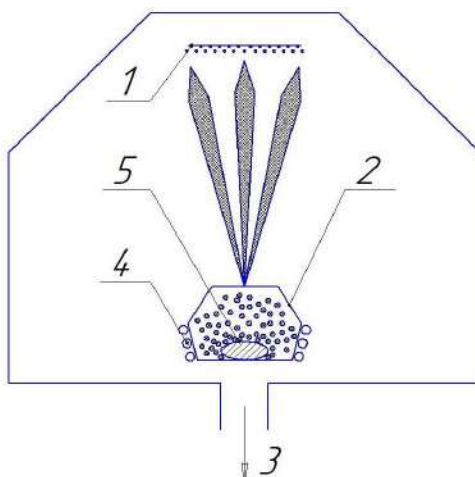


Рис. 3.12

Схема экспериментальной установки для вакуумного осаждения материалов:

1 — охлаждаемая подложка; 2 — нагревательная камера; 3 — клапан; 4 — нагреватель; 5 — прекурсоры.

Установка состоит из трех основных зон: обработки исходных веществ, испарения и осаждения. Химические вещества — прекурсоры 5 — помещаются в нагревательную камеру 2 (зона обработки исходных веществ) с нагревателем 4 и отверстием (диафрагмой), после чего подвергаются контролируемому компьютером испарению и потоком инертного газа (аргон) переносятся в зону осаждения. В зоне осаждения находится охлаждаемый жидким азотом металлический диск с укрепленной на нем подложкой 1 из кварцевого стекла, на которой происходит конденсация испаренного материала. Откачка газа из аппарата осуществляется через клапан 3. Рабочая температура может изменяться от комнатной до 1000°C. Скорость потока регулируется газовым расходомером. После конденсации подложка с осажденным на ней веществом извлекается для последующего анализа. Таким методом получают квазисферические частицы с диаметром 10–100 нм, которые образуют конгломераты размером порядка 100 мкм.

Таким образом, при синтезе происходят следующие основные процессы: испарение прекурсора, массоперенос газофазных частиц к охлаждаемой поверхности (термофорез), адсорбция газовых частиц на охлаждаемой поверхности, конденсация частиц на подложке, десорбция сопутствующих газовых продуктов, формирование конечной структуры нановещества.

При криохимическом способе получения нанопорошков ВВ последовательно проводят стадии формирования гомогенной (раствор, экстракт) или гетерогенной (суспензия, эмульсия) жидкофазной системы, ее замораживание и сублимацию под вакуумом растворителя или сплошной фазы в суспензиях [50].

Стадия замораживания или криокристаллизации является наиболее ответственной во всем технологическом цикле. Режим этой стадии предопределяет структуру и свойства конечного продукта (ВВ). С повышением скорости замо-

раживания размер образующихся структурных элементов целевого продукта в ледяной матрице криогранул уменьшается, а равномерность распределения компонентов возрастает. Самоорганизация системы во все более монодисперсную структуру происходит при достижении скорости кристаллизации порядка 0,5–1,0 мм/с и темпе охлаждения не ниже 102 град/с.

Растворение из замороженного раствора кристаллитов растворителя методом вакуумной сублимации проводят при давлении более низком, чем давление, соответствующее тройной точке растворителя. Это позволяет свести к минимуму агломерацию сформировавшихся на стадии замораживания частиц ВВ благодаря исключению появления в материалах фрагментов капельной влаги.

Кроме описанных выше технологий, для получения наноструктурированных ВВ [51] применяется также и золь-гель технология. Коротко остановимся на этой технологии.

Золь-гель технология (гелевая технология) — технология получения материалов и веществ с определенными химическими и физико-механическими свойствами, включающая получение золя (коллоидного раствора) и последующий перевод его в гель.

На первой стадии золь-гель процесса формируется химический состав продукта (химическая форма вещества и соотношение компонентов), который получают в виде высокодисперсного коллоидного раствора — золя. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе 10^{-9} – 10^{-6} м. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к появлению коагуляционных контактов между частицами и началу структурирования — гелеобразования (вторая стадия золь-гель процесса). Коагуляционные структуры характеризуются низкой прочностью, определяемой ван-дер-ваальсовыми силами, при этом взаимодействие частиц осуществляется через равновесную по толщине прослойку дисперсионной среды. Для так называемых коагуляционных структур дальнего взаимодействия сила взаимодействия частиц составляет 10^{-11} – 10^{-10} Н/контакт, а расстояние между ними — 10^{-8} – 10^{-7} м. Такие структуры характеризуются полным самопроизвольным восстановлением после механического разрушения. Дальнейшее повышение объемной концентрации поверхности дисперсной фазы приводит к постепенному исчезновению способности к самопроизвольному (тиксотропно-му) восстановлению, а по мере снижения содержания дисперсионной среды теряются также эластичные и пластичные свойства.

При удалении дисперсионной среды (третья стадия процесса) появляются прочные фазовые контакты, при этом тиксотропные свойства теряются и механические разрушения структуры становятся необратимыми. При высушивании гель превращается в твердое тонкопористое тело (ксерогель) с конденсационно-кристаллизационной структурой. В процессе сушки может происходить заметное уплотнение геля. При этом последующая стабилизация устойчивых кристаллических модификаций вещества сопровождается значительным увеличением размера частиц [52].

Малоизученность ВВ с наноразмерными компонентами позволяет в большей степени говорить об их свойствах только в вероятностном смысле. Как уже говорилось выше, можно предполагать, что за счет размерных эффектов в

нанокристаллических ВВ увеличатся скорости горения и (быть может) детонации, снизится агломерация металлического горючего, уменьшится критический диаметр детонации. Увеличение ударно-волновой чувствительности и уменьшение критического диаметра детонации (критической толщины детонирующего слоя) обнаружено для ряда традиционных ВВ, полученных вышеописанным методом сублимации их в вакууме [50]. Несмотря на заверения авторов данной работы, возникают вопросы, связанные с показателями чувствительности к механическим воздействиям нано-структурированных ВВ, полученных данным методом.

Уменьшение критической толщины детонирующего слоя должно привести к миниатюризации взрывных изделий, что является в настоящее время одной из приоритетных задач создания новых БП.

В миниатюрных взрывных устройствах существует необходимость увеличения реакционной способности взрывчатых веществ (составов) по сравнению с ВВ, применяющимися в обычных изделиях. При этом наряду с требованиями безопасного обращения с изделиями возникает необходимость обеспечения только необходимой чувствительности к заданному виду воздействия. Поэтому, несмотря на то, что в наноразмерных ВВ, как ожидается, повысится при определенных условиях чувствительность к внешним источникам воздействия на ВВ, такие вещества позволят, как и было сказано выше, избирательно управлять ею.

Следует отметить, что в настоящее время в исследованном диапазоне изменения размеров частиц от 1 мкм до 30 мкм чувствительность к механическим воздействиям высокобризантных кристаллических ВВ (гексогена и октогена) не зависит от размера частиц [53], хотя в [54] отмечалось, что уменьшение размера кристаллов в α -модификации октогена приводит к росту чувствительности, однако при этом кристаллы разных размеров получали различными способами. Кроме того, на чувствительность ВВ влияет тип его модификации (например, α -, β -, δ -, ϵ -фазы в октогене) и форма частиц. Но в диапазоне размеров частиц 25–300 мкм для этих ВВ уменьшение их размера приводит к заметному повышению чувствительности. Для ТЭНа уменьшение размера частиц с 10–200 мкм до субмикронного приводит к заметному уменьшению чувствительности к удару [55]. Для гексанитростильбена при уменьшении размера частиц до 90–150 нм (с 50 мкм) наблюдается меньшая чувствительность и к удару, и к ударно-волновому воздействию. Существуют данные по результатам исследования чувствительности к удару смеси ТАТВ+ВТФ (которые содержали наноразмерный ТАТВ) и нанокомпозита ТАТВ/ВТФ с размером 200 нм. Чувствительность композита значительно ниже, чем у механической смеси.

Но в целом авторы работы [55] делают следующий фундаментальный вывод: однозначно прогнозировать, как изменится чувствительность данного ВВ при увеличении дисперсности порошка, исходя только из знания размера частиц, *не представляется возможным*.

Существующие немногочисленные данные по некоторым чистым нанокристаллическим ВВ и ВС, о которых мы говорили выше, относятся, как правило, к насыпным зарядам. Единичные работы связаны с исследованием дето-

национных характеристик прессованных зарядов из нанокристаллических ВВ (при этом остается открытым вопрос, сохранилась ли наноразмерность частиц ВВ при прессовании). Так, в работе [56] представлены результаты исследования детонационных параметров зарядов из нанодисперсных гексогена и октогена, полученных криохимическим методом, с характерным размером частиц 20 нм. Плотность зарядов диаметром 16 мм и высотой 40 мм из наногексогена составляла 1,5 г/см³. Скорость детонации в таком заряде составляла 7,72 км/с, что в точности соответствовало скорости детонации в заряде с той же плотностью, но со штатным размером частиц около 80 мкм. В то же время амплитуда химпика в штатном заряде была в 4 раза выше, а время химической реакции более чем в 2 раза больше, чем значения аналогичных параметров в нанодисперсном заряде. Аналогичные результаты получены для октогена. Плотность зарядов из нанодисперсного октогена составляла 1,71 г/см³, из штатного — 1,77 г/см³. В результате скорость детонации оказалась различной для зарядов различной структуры, но связано это с изменением плотности, а не дисперсности октогена. Экспериментальное же определение скоростей детонации на прессованных зарядах из субмикронных частиц (200 нм) гексогена ($\rho_0 = 1634$ кг/м³) и октогена ($\rho_0 = 1706$ кг/м³ и 1794 кг/м³) показало, что прирост скорости составил примерно 0,100 км/с (на уровне $\sim 8,0$ км/с) по сравнению с промышленными образцами той же плотности [49].

Таким образом, уменьшение размера частиц привело, как и следовало ожидать, к увеличению скорости реакции и неизменности скорости детонации, что свидетельствует о практически полном окончании реакции как в грубо-, так и нанодисперсных ВВ в точке Чепмена — Жуге.

Более перспективным представляется применение наноразмерных компонентов ВВ во взрывчатых составах, поскольку при их применении резко увеличивается эффективная поверхность компонентов состава, что приводит к повышению, как минимум, скорости горения [57]. К взрывчатым составам можно отнести, например, двойную систему нитрат аммония/гексоген (85% гексогена), которая получена в работе [47]. Средний размер частиц в этом составе не превышал 100 нм, что дало право авторам назвать такой состав «нанокompозитным материалом». Однако нанокompозитный состав и аналогичный состав из порошков микронного размера, уплотненный до одинаковой относительной плотности, горели в среде азота с близкими скоростями ($\sim 0,17$ мм/с). В то же время температура поверхности горения (325°C) и максимальная температура горения (1700°C) нанокompозитов оказалась ниже, чем аналогичные величины (420°C и 2000°C соответственно) для составов из частиц микронного размера.

В работе [58] проведенные сравнительные испытания порошков перхлората аммония (ПХА) как микронного размера (~ 10 мкм), так и наноразмерного (35 нм), выявили значительные различия в протекании высокотемпературной стадии разложения образцов. Так, добавка в наноразмерный порошок ПХА нанопорошка алюминия с размерами частиц 10–50 нм приводит к двукратному увеличению скорости горения по сравнению с добавками такого же порошка в ПХА микронного размера. В то время как добавка в ПХА обоего типа порошков алюминия микронного размера (~ 97 мкм) приводит к уменьшению скоро-

сти горения приблизительно на порядок и примерному равенству их скоростей горения.

Значительный интерес для создания энергетических композитов вызывает наноразмерный порошкообразный кремний (nSi). Результаты исследований показали, что nSi значительно превосходит микронный кремний по реакционной способности, однако даже nSi при горении в смеси с избытком оксида свинца окисляется не полностью. Авторы работы [59] объясняют полученный результат наличием весьма плотной окисной пленки на поверхности частиц.

Таблица 3.5

Исследованные пиротехнические композиты Si/ Pb₃O₄ и их свойства

Компоненты		Состав, % масс.							
Si		5,0	7,5	10,	15,0				
Pb ₃ O ₄		94,0	91,5	89,0	84,0				
Связка (нитроцеллюлоза)		1,0	1,0	1,0	1,0				
Результаты									
Тип Si		nSi	μSi	nSi	μSi	nSi	μSi	nSi	μSi
Теплота реакции, Дж/г		855	973	1110	1369	1282	1389	1159	1179
Скорость горения, мм/с		1,11	0,41	1,66	0,86	1,53	0,93	0,73	0,53
Чувствительность	к удару, Дж/г	10	>20	15	>20	16,0	>20	16,0	>20
	к трению, Н	40	>360	10	>360	5,0	288	5,0	216
	к электрическому разряду, мДж	0,56	3,2	0,32	5,6	0,56	1,0	1,0	0,56

Одним из путей повышения степени окисления горючей добавки (кремния) при распространении в энергетических материалах является сведение до минимума содержания окисной пленки в нанопорошке. Это может быть достигнуто применением защитного покрытия, в частности из активного вещества.

В работе [59] были проведены сравнительные испытания смесей nSi и μSi с оксидом свинца (Pb₃O₄). Результаты представлены в таблице 3.5. Можно констатировать, что смесь с nSi обладает повышенной чувствительностью ко всем видам воздействия и горит с существенно более высокой скоростью по сравнению со смесью μSi / Pb₃O₄.

В [60] для смесей октогена с нанокремнием и с алюминием был определен калориметрическим методом параметр, характеризующий энергосодержание ВВ, — теплота взрыва (ТВ). Размер частиц порошков алюминия составлял 0,1 мкм и 15 мкм, размер частиц кремния ~ 18 нм (размер определен по величине удельной поверхности (~ 82000 м²/кг) и плотности 2340 кг/м³). Добавки в октоген алюминия и кремния существенно повысили его ТВ.

Экспериментально измеренная ТВ оказалась ниже полного энергозапаса систем. При этом композиция с кремнием уступала составу с алюминием не только по потенциальному запасу энергии, но и по калориметрической ТВ. Однако энергозапас смеси с кремнием выше экспериментально измеренной теплоты взрыва композиции с алюминием. Другими словами, состав с кремнием мо-

жет превосходить по теплоте взрыва композицию с алюминием. Это может иметь место при создании условий, обеспечивающих более глубокое окисление кремния по сравнению с алюминием в рассматриваемом процессе.

Необходимо помнить и о технологии получения взрывчатых составов с наноразмерными компонентами. Так, в работе [61] отмечалось, что на параметры процессов горения энергетических конденсированных систем с нанодисперсными компонентами большое влияние оказывает технология смешения составов, например применение метода ультразвукового смешения компонентов позволило повысить скорость горения на 15–20% по сравнению с методом сухого смешения.

Метод ультразвукового смешения позволил получить высокие параметры процесса горения воспламеняемых нанокмполитов на основе $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ в работе [62].

Как было отмечено выше, привлекает создание наноВВ и наноВС с требуемой избирательной чувствительностью к определенному виду внешнего воздействия. Так, среди перспективных областей использования наноструктурированных композитных ВВ и ВС можно выделить светочувствительные наноВВ для систем лазерного инициирования. Например, применение измельченного сублимированного ТЭНа в сочетании с добавкой ультрадисперсного алюминиевого порошка позволило создать ВС, отличающийся высокой чувствительностью к импульсному лазерному излучению (длина волны 1064 нм). Он инициируется при плотности энергии менее $0,5 \text{ Дж/см}^2$ [49].

Исходя из анализа имеющихся результатов изучения влияния размеров кристаллов на восприимчивость светочувствительных ВВ к лазерному импульсу, можно сделать вывод, что существует оптимальный размер частиц для данного светочувствительного ВВ, имеющих наименьший порог инициирования. Причем их сечение должно быть близко к величине характерного размера интенсивных очагов локального разогрева («горячих точек») в веществе.

В заключение данного раздела отметим, что в ближайшие годы не следует ожидать уменьшения стоимости нанокристаллических ВВ и ВС (в том числе и воспламеняемых составов) по сравнению с промышленно изготавливаемыми в настоящее время мелкокристаллическими взрывчатыми веществами и составами с размерами частиц 10–30 мкм. Поэтому применение нановзрывчатых материалов будет оправдано только в случае, если их характеристики, определяющие эффективность и безопасность боеприпаса, будут на порядок превосходить характеристики обычных ВВ.

Вопросы к главе 3

1. Основные недостатки динитродиазобензолперхлората.
2. Преимущества диазодинитрофенола перед азидом свинца.
3. Применение тетразена и его основной недостаток.
4. Какой ацетиленид обладает наибольшими взрывчатыми свойствами?
5. Основные малотоксичные инициирующие взрывчатые вещества.

6. Пиротехнические составы, применяющиеся в ударно-воспламенительных составах.
7. Замедлительные составы. Особенности их обозначения.
8. Основные компоненты ударно-воспламенительных капсюльных составов.
9. Отличия КС для КВ ударного действия от КС для КВ накольного действия.
10. Типы ударно-воспламенительных составов.
11. Главное требование, предъявляемое к ударным составам.
12. Окислители для энергонасыщенных композиций на основе нанопористого кремния.
13. Привести случаи применения ЭНК на основе нанопористого кремния в взрывных устройствах.
14. «Зеленые» ИВВ, применяющиеся в средствах инициирования.
15. Претенденты на роль «зеленых» инициирующих взрывчатых веществ.
16. Преимущества нанокристаллических взрывчатых веществ.
17. Недостатки нанокристаллических взрывчатых веществ.

Список литературы к главе 3

1. *Джангирян, В. Г.* Производство капсюлей-воспламенителей / В. Г. Джангирян, Д. В. Фадеев, В. Н. Агеев, В. С. Кругликов, А. В. Шабров. — Сергиев Посад : Весь Сергиев Посад, 2015. — 314 с.
2. *Matyas, R.* Primary Explosives / R. Matyas, J. Pachman. — New York, Dordrecht, London : Springer-Verlag, 2013. — 338 p.
3. *Fronabarger, J. W.* DBX-1 — A lead-free replacement for lead azide / J. W. Fronabarger, M. D. Williams, J. G. Bragg, D. A. Parrish, M. Bichay // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2011. — Vol. 36, № 6. — P 541–550.
4. *Fischer, D.* Potassium 1,1'-Dinitramino-5,5'-bistetrazolate: A Primary Explosive with Fast Detonation and High Initiation Power / D. Fischer, T. M. Klappötke, J. Stierstorfer // Angewandte Chemie (International Edition). — 2014. — Vol. 53, Iss. 31. — P. 8172–8175.
5. *Huang, P.* Theory and practice of energetic materials / P. Huang, S Li, Y. Wang [eds.]. — Beijing, New York : Science Press, 2003. — Vol. 5. — P. 183–185.
6. *Meyer, R.* Explosives / R. Meyer, J. Koehler, A. Homburg. — Weinheim : John Wiley & Sons Ltd, 2007. — 422 p.
7. *Илюшин, М. А.* Некоторые экологические проблемы использования энергонасыщенных соединений для средств инициирования / М. А. Илюшин, И. В. Шугалей, И. В. Целинский, А. В. Гарабаджу // Экологическая химия. — 2012. — № 21 (3). — С. 154–163.
8. *Sabatini, J. J.* Recent Advances in the Synthesis of High Explosive Materials / J. J. Sabatini, K. D. Oyler // Crystals. — 2016. — Vol. 6, № 1. — P. 5–15.

9. *Spear, R. J.* Structure and properties of the potassium hydroxidedinitrobenzofuroxan adducts (KDNBF) and related explosive salts / R. J. Spear, W. P. Norris // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 1983. — Vol. 8, № 3. — P. 85–88.
10. *Klapötke, T. M.* Lead-free Primary Explosives / T. M. Klapötke, N. Mehta // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2014. — Vol. 39, № 1. — P. 7–8.
11. *Klapötke, T. M.* *Chemistry of High-Energy Materials*. — Berlin : Walter de Gruyter, 2015. — 319 p.
12. *Lieberman, M. L.* Chemistry of (5-Cyanotetrazolato-N2) Pentaaminocobalt (III) Perchlorate and Similiar Explosive Coordination Compounds // *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. — 1985. — V. 24, № 3. — P. 436–440.
13. *Bates, L. R.* The potential of tetrazoles explosives systems // *Proceedings 13th Symposium on Explosives and Pyrotechnics*. — Hilton Head Island, 1986. — P. III/1–III/3.
14. *Blachowski, T. J.* Development of an Optical BNCP/HNS Detonator System Applications / T. J. Blachowski, P. Ostrowski // *American Institute of Aeronautics and Astronautics Paper*. — 2000. — № 3732.
15. *Илюшин, М.* Высокоэнергетические металлокомплексы. Синтез, свойства, применение / М. Илюшин, И. Шугалей, А. Судариков. — Saarbrücken : LAP Lambert Academic Publishing, 2017. — 268 с.
16. *Ahmad, S. R.* *Laser Ignition of Energetic Materials* / S. R. Ahmad, M. Cartwright. — Chichester : John Wiley & Sons, 2015. — 284 p.
17. *Илюшин, М. А.* Лазерное инициирование светочувствительных энергетических материалов для систем пироавтоматики космических аппаратов / М. А. Илюшин, А. А. Котомин, С. А. Душенок, В. В. Ефанов // *Вестник НПО им. С. А. Лавочкина*. — 2017. — № 1/35. — С. 43–52.
18. *Kaim, W.* *Bioinorganic Chemistry — Inorganic Elements in the Chemistry of Life: An Introduction and Guide* / W. Kaim, B. Schwedersky, A. Klein. — New York : John Wiley & Sons, 2013. — 42 p.
19. *Wojewódka, A.* Hydrazine Complexes of Transition Metals as Prospective Explosives / A. Wojewódka, J. Bełzowski // *Chemik*. — 2011. — Vol. 65, № 1. — P. 24–27.
20. *Шидловский, А. А.* *Основы пиротехники*. — М. : Машиностроение, 1973. — 280 с.
21. *Власенко, М. Е.* Средства воспламенения боеприпасной техники. — СПб. : Компьютербург, 2016. — 128 с.
22. *Михайлов, Ю. М.* Чувствительность к удару энергетических систем на основе нанопористого кремния и окислителя: влияние содержания водорода и удельной поверхности / Ю. М. Михайлов, В. А. Гаранин, Ю. В. Ганин, Т. К. Гончаров, Л. В. Ганина, Г. Г. Зегря // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. — 2016. — Вып. 8. — С. 2400–2404.
23. *Савенков, Г. Г.* Возможности энергонасыщенных композитов на основе нанопористого кремния (обзор и новые результаты) / Г. Г. Савенков,

А. Г. Зегря, Г. Г. Зегря, Б. В. Румянцев, А. Б. Синани, Ю. М. Михайлов // ЖТФ. — 2019. — Т. 79, вып. 3. — С. 397–403.

24. *McCord, P.* Chemiluminescence of Anodized and Etched Silicon: Evidence for a Luminescent Siloxene-Like Layer on Porous Silicon / P. McCord, S. L. Yau, A. J. Bard // *Science*. — 1992. — V. 257. — P. 68–69.

25. *Kovalev, D.* Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures / D. Kovalev, V. Y. Timoshenko, N. Künzner, E. Gross, F. Koch // *Physical Review Lett.* — 2001. — V. 87 (6). — P. 068301/1–068301/4.

26. *Bartuch, H.* Silicon initiator, from the idea to functional tests / H. Bartuch, D. Clément, D. Kovalev, H. Laucht // *Materials of the 7th International Symposium and Exhibition on Sophisticated Car Occupant Safety Systems*. — Karlsruhe Congress Center November 29th to December 1st, 2004. — P. 2–17.

27. *Bezuidenhout, H. C.* High temperature reaction behaviour of nanoporous silicon based explosive formulations / H. C. Bezuidenhout, S. Mukhopadhyay // *International Journal of Basic and Applied Sciences*. — 2013. — № 2 (4). — P. 381–386.

28. *Bezuidenhout, H. C.* Nanoporous Silicon Based Energetic Formulations for Use in Explosives Initiating System / H. C. Bezuidenhout, S. Mukhopadhyay // *International Journal of Applied Engineering Research*. — 2016. — V. 11, № 11. — P. 10465–10471.

29. *Гусейнов, Ш. Л.* Нанопорошки алюминия, бора, боридов алюминия и кремния в высокоэнергетических материалах / Ш. Л. Гусейнов, С. Г. Федоров. — М. : ТОРУС ПРЕСС, 2015. — 256 с.

30. *Abraham, A.* Combustion of Energetic Porous Silicon Composites Containing Different Oxidizers / A. Abraham, W. Nicholas, N. W. Piekil, J. Christopher, C. J. Morris, E. L. Dreizin // *Propellants Explos. Pyrotech.* — 2016. — V. 41. — P. 179–188.

31. *Hofmann, A.* 06.02.2003 — 10.01.2006. Explosive composition and its use / A. Hofmann, H. Laucht, D. Kovalev [et al.]. — U.S. Patent № 6984274.

32. *Diener, J.* 06.02.2003 — 12.10.2004. Nanostructured reactive substance and process for producing the same / J. Diener, E. Gross, N. Kunzer [et al.]. — U.S. Patent № 6803244.

33. *Физика взрыва. Т.1.* / под ред. Л. П. Орленко. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 832 с.

34. *Monuko du Plessis.* Investigating nanoporous silicon explosive devices // *Phys. Status Solidi. C6*. — 2009. — № 7. — P.1763–1768.

35. *Monuko du Plessis.* A Decade of Porous Silicon as Nano-Explosive Material // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. — 2014. — V. 39. — P. 348–364.

36. *Oyler, K. D.* Green explosives: potential replacements for lead azide and other toxic detonator and primer constituents [Электронный ресурс] / K. D. Oyler, G. Cheng, N. Mehta [et al.]. — URL: <https://ru.scribd.com/document/84839435/Green-Explosives>.

37. *Subramanian, S.* Nanoporous silicon based energetic materials / S. Subramanian, T. Tieg, S. Limaye, D. Kapoor, P. Redner // Proceedings of the 26th army science conf., Orlando. — 1–4 Dec 2008. — MP-08:1–7.
38. *Handbook of Porous Silicon* / ed. by L. Canham. — Springer International Publishing AG, 2017. — P. 1–9.
39. *Bichay, M.* New Primary Explosives Development for Medium Caliber Stab Detonators / M. Bichay, J. M. Hirlinger. — Report SERDP PP-1364, US Army ARDEC, 2004.
40. *Forohar, F.* Substituted cyclotetraphosphazene compound and method of producing the same / F. Forohar, P. R. Dave, S. Iyer. — U.S. Patent 6,232,479, 2001.
41. *Hirlinger, J. M.* Investigation of alternative energetic compositions for small electro-explosive devices for medium caliber ammunition, in / J. M. Hirlinger, G. Cheng. — US Army armaments research WP-1307-FR-01, Picatinny Arsenal (2004).
42. *Jiang, Q.* Grain size-dependent diffusion activation energy in Nanomaterials / Q. Jiang, S. Zhang, J. C. Li // Solid State Communications. — 2004. — V. 130. — P. 581–584.
43. *Qi, W.* Vacancy formation energy of small particles / W. Qi, M. P. Wang // Journal Material Science. — 2004. — V. 2529–2539.
44. *Гладких, Н. Т.* Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крыштал, В. И. Ларин, В. Н. Сухов, С. И. Богатыренко. — Харьков : ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. — 348 с.
45. *Рябошапка, К. П.* Физика рассеяния рентгеновских лучей деформированными кристаллами. — Киев : Наукова думка, 1993. — 408 с.
46. *Фролов, Ю. В.* Получение наноразмерных частиц энергоемких материалов / Ю. В. Фролов, А. Н. Пивкина, С. А. Завьялов // Доклады РАН. — 2002. — Т. 383, № 2. — С. 227–229.
47. *Фролов, Ю. В.* Получение наноразмерных энергоемких материалов / Ю. В. Фролов, А. Н. Пивкина, П. А. Ульянова, С. А. Завьялов // ФГВ. — 2002. — Т. 38, № 6. — С. 113–117.
48. *Frolov, Yu. A.* Nanomaterials for heterogeneous combustion / Yu. A. Frolov, P. Pivkina, S. Ulyanova, S. Zavyalov // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 2004. — V. 29, № 1. — P. 39–48.
49. *Мильченко, Д. В.* Наноструктурированные ВВ, получаемые методом осаждения из газовой фазы. Особенности структуры и взрывчатых свойств / Д. В. Мильченко, В. А. Губачев, Л. А. Андреевских, С. А. Вахмистров, А. Л. Михайлов [и др.] // ФГВ. — 2015. — Т. 51, № 1. — С. 96–101.
50. *Генералов, М. Б.* Криохимическая нанотехнология. — М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. — 325 с.
51. *Gash, A. E.* Making nanostructured pyrotechnics in a beaker / A. E. Gash, R. L. Simpson [et al.] // Proc. of 27th IPS. — July 16–21, 2000. — VIIT Research Inst. USA, Grand Junction, Colorado, USA.
52. *Денисова, Э. И.* Получение порошков $ZrO_2 - Y_2O_3$ заданной крупности для напыления термобарьерных покрытий / Э. И. Денисова, Н. В. Обаков,

А. Р. Бекетов // Известия вузов. Цветная металлургия. — 1998. — № 2. — С. 54–56

53. Теселкин, В. А. Влияние размера частиц компонентов на механическую чувствительность металлизированных взрывчатых веществ // Химическая физика. — 2008. — Т. 27, № 8. — С. 43–52.

54. Боуден, Ф. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах / Ф. Боуден, А. Иоффе. — М. : ИЛ, 1955. — 97 с.

55. Гогоуля, М. Ф. Влияние дисперсности компонентов взрывчатых материалов на скорость детонации и чувствительность к механическим воздействиям / М. Ф. Гогоуля, М. А. Бражников // Химическая физика. — 2010. — Т. 29, № 4. — С. 1–18.

56. Детонационные параметры зарядов нанодисперсных гексогена и октогена / А. В. Уткин, В. М. Винников, В. С. Завьялов [и др.] // Забабахинские научные чтения: сборник материалов X Международной конференции 15–19 марта 2010. — Снежинск : Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 2010. — С. 64–65.

57. Долгобородов, А. Ю. Процессы горения и детонации в нанокompозитах метал-окислитель / А. Ю. Долгобородов, А. Н. Стрелецкий, И. В. Колбанев, М. Н. Махов // Горение и взрыв. Выпуск 1. — М. : ТОРУС ПРЕСС, 2010. — С. 52–55.

58. Пивкина, А. Н. Наноразмерные компоненты высокоэнергетических систем: структура, термическое поведение и горение / А. Н. Пивкина, Ю. В. Фролов, Д. А. Иванов // ФГВ. — 2007. — Т. 43, № 1. — С. 60–65.

59. Berger, B. P. Pyrotecnic composition containing nanometric silicon / B. P. Berger, B. Naas, P. Folly // 33rd Pyrotechnics Seminar (International) Proceedings. — 2006. — P. 81–91.

60. Долгобородов, А. Ю. Энергетические композиты на основе нанокремния / А. Ю. Долгобородов, М. Н. Махов, А. Н. Стрелецкий // Горение и взрыв. Выпуск 3. — М. : ТОРУС ПРЕСС, 2010. — С. 219–223.

61. Моногаров, К. А. Влияние дисперсности компонентов на горение энергетических конденсированных систем на основе октогена и алюминия / К. А. Моногаров, А. Н. Пивкина, Д. А. Иванов, Д. Б. Мееров, Н. В. Муравьев // Горение и взрыв. Выпуск 2. — М. : ТОРУС ПРЕСС, 2010. — С. 110–113.

62. Wang, Y.-J. Факторы, влияющие на характеристики высокоэнергетических воспламенительных нанокompозитов на основе $\text{Al/Bi}_2\text{O}_3$ / Y.-J. Wang, L. Guo, Z.-S. Jiang // ФГВ. — 2019. — Т. 55, № 2. — С. 67–75.

ГЛАВА 4. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И ИНИЦИИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ИВВ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ДЛЯ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

4.1. Чувствительность к механическим воздействиям

4.1.1. Теория чувствительности взрывчатых веществ

Чувствительность к механическим воздействиям является важнейшей характеристикой инициирующих взрывчатых веществ. Из механических воздействий наибольшее практическое значение имеют удар и трение [1, 2]. Процесс инициирования ИВВ ударом представляет собой весьма сложное явление, физико-химический механизм которого до сих пор до конца не понятен. В частности, остается непонятной проблема, связанная с вероятностным характером взрывчатого превращения при ударе. Как следствие этого полагают, что чувствительность взрывчатых веществ к удару (скорость удара не выше 100 м/с) не может быть с приемлемой точностью рассчитана теоретически и поэтому требует экспериментального определения [3]. В теоретическом же плане большее внимание традиционно уделяется механизму инициирования и условиям возбуждения взрыва бризантных взрывчатых веществ [2, 4], что объясняется необходимостью безопасности производства БВВ, зарядов из них и их транспортировки, поскольку при их несанкционированном взрыве ущерб будет несравненно больше, чем при взрыве ИВВ. Но тем не менее все вышесказанное можно отнести и к несанкционированному срабатыванию ИВВ, кроме того, данные о чувствительности ИВВ необходимы для оценки условий безотказного срабатывания средств инициирования.

Рассмотрим некоторые теоретические аспекты чувствительности взрывчатых веществ к удару независимо от того, к какому классу они относятся — к инициирующим (первичным) или бризантным (вторичным) ВВ.

Можно полагать, что для гетерогенных ВВ ударное инициирование всегда начинается с инициирования (воспламенения) отдельных зерен, независимо от природы этого воспламенения: будь то зажжение путем трансляции тепла от локализованной области динамического перегрева («горячей точки» — схлопнувшейся поры или же другого внутреннего микроскопического очага) или же за счет того, что в результате быстрого деформирования некоторые зерна вследствие исходной структурной неоднородности оказываются в «сверхкритических» условиях, за счет чего и происходит их воспламенение, а от них процесс горения может распространиться на весь заряд. В дальнейшем горение может перейти в один из видов детонации. Отметим также, что ударное воздействие на порошковые ВВ приводит к дроблению (фрагментации) частиц ВВ и повышению за счет этого их химической активности, в частности снижению температуры воспламенения частиц [5].

Инициирование отдельных зерен является лишь необходимым, но не достаточным условием для инициирования всего заряда: в зависимости от условий внешнего воздействия и характеристик заряда ВВ возможны различные исходы ударного воздействия даже при возникновении в заряде первичных оча-

гов: либо детонация, либо его сгорание (полное или частичное), либо отсутствие видимого инициирования заряда. В последнем случае заряд ВВ остается целым, однако детальный анализ показывает, что в нем имеются отдельные сгоревшие зерна (первичные очаги) в виде участков сажи, которые, однако, не смогли инициировать весь заряд [6].

Исходя из возможных механизмов инициирования отдельного зерна (тепловой взрыв, механохимическое инициирование, трибомеханическое инициирование, пироэлектрическое и пьезоэлектрические виды инициирования) в [4] формулируются основные представления, применимые к любому виду порошкообразного ВВ.

1. В условиях ударного нагружения гетерогенных ВВ при определенных условиях (скорости удара или интенсивности ударной волны и скорости деформации (нагружения)) в заряде возникает система мезоскопических очагов («горячих точек») — первоначально воспламенившихся зерен, от которых процесс горения может разойтись по всему образцу. Горение системы изолированных очагов (как крайний случай — одного очага) может либо затухнуть, если энергия очага окажется меньше критической, либо перейти в горение всего заряда и (при определенных условиях) в детонацию, если энергия первичных очагов (очага) будет больше критической.

2. При некоторой концентрации первичных очагов волны реакции от отдельных очагов будут объединяться, образуя сплошную область реакции. В этом случае возможно воспламенение заряда ВВ от первичных очагов, даже если их энергия будет существенно меньше критической. То есть существует некоторая критическая концентрация очагов, которая зависит от их энергии, выше которой происходит воспламенение всего заряда порошкообразного ВВ. Эта критическая концентрация тем меньше, чем ближе энергия очагов к критической. Если энергия очагов много больше критической, то воспламенение возможно даже от одиночного очага.

3. Появление первичных очагов инициирования при ударном воздействии на заряд ВВ определяется как условиями инициирования, так и параметрами самого заряда. Поэтому концентрация первичных очагов зависит от интенсивности воздействия (скорости удара или интенсивности ударной волны), характеристик ВВ и относительной плотности заряда.

4. Возникновение первичных очагов является необходимым условием инициирования заряда ВВ.

Полагаем, что инициирование зерна при его сжатии происходит при достижении в нем некоторого предельного (критического) напряжения σ_{cr} .

Относительное число зерен ВВ в заряде, которые инициируются при достигнутом среднеобъемном давлении p в заряде (т. е. отношение числа инициированных зерен в заряде к общему числу зерен в том же заряде), равно

$$n = \begin{cases} 0, \sigma_m < \sigma_{cr} \\ \int_{\sigma_{cr}}^{\sigma} f(\sigma, \sigma_0, \sigma_m), \sigma_m \geq \sigma_{cr} \end{cases}, \quad (4.1)$$

где σ_m — максимальное напряжение, которое может возникнуть в зернах и которое зависит от размера зерен d , плотности образца ρ и давления p .

Введение максимального напряжения σ_m связано с тем, что давление p характеризует лишь среднеобъемное напряжение в заряде взрывчатого вещества. Однако в силу случайной структуры такого ВВ каждая частица вещества будет подвержена своему сжимающему усилию и, следовательно, будет иметь свое напряжение σ , которое будет случайным, зависящим от многих факторов, в первую очередь от расположения и ориентации частицы, а также от ее размеров и формы. В этом случае, чтобы охарактеризовать механическое состояние зерен, можно ввести вероятность того, что в произвольно выбранном зерне напряжение будет равно σ при заданном среднеобъемном давлении p в образце. Эта вероятность описывается плотностью распределения $f(\sigma)$, которая зависит от среднеобъемного давления p , от плотности образца ρ и от размеров зерен d .

Из существования функции распределения и общих соображений следует, что при заданном среднеобъемном давлении p в образце существует максимальное напряжение σ_m , которое может возникнуть в зернах и которое зависит от размера зерен d , плотности образца ρ и давления p . Если это напряжение превышает предел текучести материала зерен, в зернах возникают пластические деформации. Если напряжение превысит предел прочности зерен, начинается разрушение (фрагментация) зерен.

Напряжение в отдельном зерне связано с перераспределением среднеобъемного давления между зернами, которое происходит за счет нормального и касательного действия зерен друг на друга. Касательное воздействие связано с наличием трения между зернами.

Очевидно, определяющими параметрами в этом процессе будут: среднеобъемное давление p , форма зерен, которая задается как типом формы (шар, параллелепипед и т. д.), так и соотношением ее характерных размеров, размер зерен d , коэффициент трения между зернами k_f , число зерен ВВ в единице объема заряда n , которое связано с плотностью заряда соотношением $\rho = \rho_0 a N_1 d^3$, где параметр a зависит только от формы зерен. Например, для сферических зерен $a = \pi/6$, ρ_0 — плотность одного зерна. Тогда, число зерен ВВ в единице объема заряда

$$N_1 = \frac{\rho}{\rho_0} \cdot \frac{1}{a d^3}. \quad (4.2)$$

Из соображений размерности и условия статического равновесия системы контактирующих зерен в заряде, нагруженном среднеобъемным давлением p , следует, что среднее напряжение в зернах будет пропорционально $p/N_1 d^3$ или $p(\rho_0/\rho)$. Это же относится и к любому другому характерному напряжению, например к σ_m .

Распределение $f(\sigma)$ запишем в двухпараметрической форме $f(\sigma, \sigma_0, \sigma_m)$, где σ_0 — среднее напряжение в зернах. Из анализа размерностей можно записать

$$\sigma_0 = p(\rho_0/\rho)\Phi_0(\rho),$$

$$\sigma_m = p(\rho_0/\rho)\Phi_m(\rho), \quad (4.3)$$

где функции Φ_0 и Φ_m зависят также от формы зерен и от свойств ВВ, в частности от коэффициента трения k_f между зернами, но не зависят (или, по крайней мере, слабо зависят) от давления. Отметим, что зависимости Φ_0 и Φ_m от ρ должны быть слабыми по сравнению с множителем ρ_0/ρ . Поэтому с достаточной точностью можно считать Φ_0 и Φ_m постоянными.

Также из анализа размерностей плотность распределения $f(\sigma)$ можно записать в виде $f(\sigma, \sigma_0, \sigma_m) = \frac{1}{\sigma_m} f_0(\sigma_0 / \sigma, \sigma_m / \sigma)$ или с учетом (4.3)

$$f(\sigma, \sigma_0, \sigma_m) = \frac{1}{\sigma_m} f_0(\sigma_0 / \sigma, \Phi_m / \Phi_m). \quad (4.4)$$

Из качественных соображений ($f(\sigma)=0$ при $\sigma > \sigma_m$) можно принять f_0 в виде бета-распределения

$$f_0(z) = \frac{\Gamma(\alpha + \beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)} z^{\alpha-1} \cdot (1-z)^{\beta-1}, \quad (4.5)$$

где $z = \sigma/\sigma_m$, α и β — параметры согласования модели.

На рисунке 4.1 приведена зависимость распределения (6) для $\beta = 3$ и разных значений параметра α . В соответствии с (4.1) при $\sigma_m < \sigma_{cr}$ инициирование заряда в принципе невозможно.

Согласно (4.3) можно ввести предельное давление инициирования

$$p_{cr} = \frac{\rho / \rho_0}{\Phi_m} \sigma_{cr}. \quad (4.6)$$

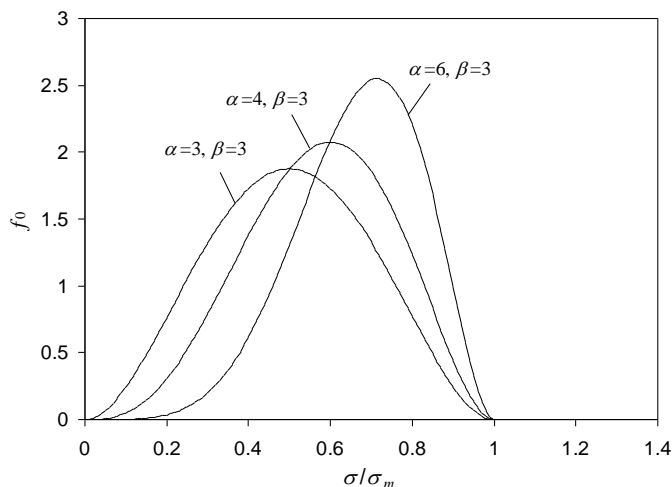


Рис. 4.1

Бета-распределение (4.5) для $\beta = 3$ и разных значений параметра α

Если максимальное давление в заряде ВВ, возникающее при ударе, $p_{\max} < p_{cr}$, ни одно зерно в заряде не инициируется. В этом случае инициирование заряда в принципе невозможно. Поэтому далее будем рассматривать только случай $p_{\max} > p_{cr}$, представляющий практический интерес. Очевидно, что

$$\sigma_{cr}/\sigma_m = p_{cr}/p_{\max}. \quad (4.7)$$

С учетом (4.4) соотношение (1) принимает вид

$$n = \int_{p_{cr}/p_{\max}}^1 f(z) dz. \quad (4.8)$$

На рисунке 4.2 приведены зависимости относительного количества первичных очагов в заряде гетерогенного ВВ от максимального давления при ударе, рассчитанные по формулам (4.5), (4.8) при $\beta = 3$ и разных значениях параметра α .

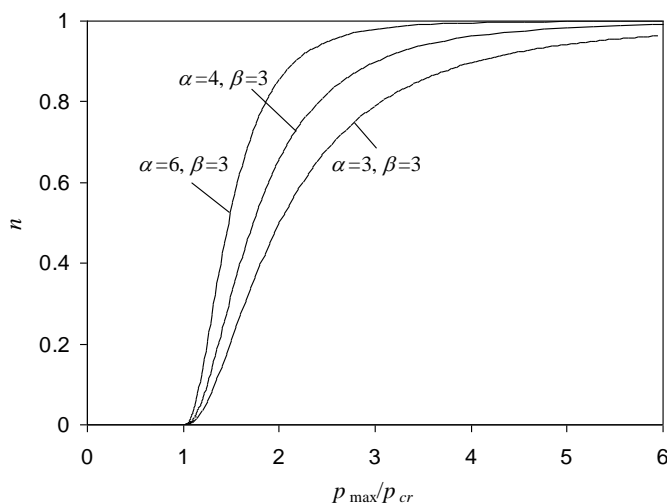


Рис. 4.2

Зависимости относительного количества первичных очагов в заряде ВВ от максимального давления инициирования, рассчитанные по распределению (4.5), (4.8) при $\beta = 3$ и разных значениях параметра α

Из рисунка 4.2 следует, что при $p/p_{cr} > (4-8)$ (в зависимости от α и β) можно считать, что воспламеняются все зерна в заряде ($n_{\max} = 1$). Таким образом, вероятность инициирования заряда будет определяться необходимой для этого долей зерен, которые инициируются первоначально, и зависит от характеристик заряда и условий испытаний.

4.1.2. Испытания ИВВ на чувствительность к удару

Чувствительность ВВ к удару обычно определяется в специальных установках, которые называются копрами, сбрасыванием груза определенной массы с некоторой высоты на взрывчатое вещество, помещенное в обойму, находящуюся

юся на наковальне. Такие эксперименты с нагружением ВВ сбрасываемым грузом носят название копровых испытаний. Копровые испытания приблизительно моделируют механические воздействия ударом и трением. Конструктивное оформление копров достаточно разнообразно, но в основных чертах они похожи.

Но если для БВВ существует ГОСТ 4545-88 «Вещества взрывчатые бризантные. Методы определения характеристик чувствительности к удару», который нормативно закрепляет методы определения чувствительности к механическим воздействиям (к удару и трению), то для ИВВ подобный нормативный документ отсутствует. Поэтому каждое предприятие, занимающееся производством ИВВ и средств инициирования, имеет свои собственные методики определения чувствительности ИВВ к удару и трению.

Справедливости ради отметим, что все методики, как правило, одинаковые и базируются на ГОСТе 4545 в редакции 1948 г., в котором методы определения чувствительности ИВВ к удару и трению присутствовали.

В соответствии с методиками и с указанной редакцией ГОСТа 4545 испытания по определению чувствительности к удару производятся на копре К-44-І (рис. 4.3), разработанном В. С. Козловым в Куйбышевском политехническом институте (КПИ) в 1940-е гг. Отметим, что в Самарском государственном техническом университете — правопреемнике КПИ — копер К-44-І модернизировали, и там он имеет индексацию К-44-ІМ [7].

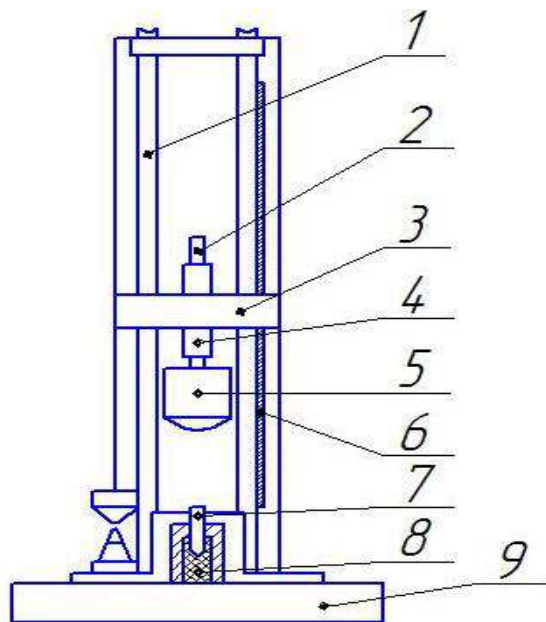


Рис. 4.3

Схема копра К-44-І:

1 — стойка; 2 — грузосбрасыватель; 3 — подвижная траверса; 4 — грузодержатель; 5 — груз; 6 — шкала; 7 — боек; 8 — спрессованное ВВ; 9 — основание.

За взрыв на копре К-44-І принимают взрывчатое превращение вещества, сопровождаемое звуковым эффектом, пламенем или следами ожогов на роликах или муфте прибора. Изменение цвета ВВ за взрыв не принимают.

Навеска ИВВ массой $0,012 \pm 0,002$ г помещается в отверстие матрицы диаметром 3 мм со вставленным в нее стальным роликом с плоской, тщательно обработанной поверхностью торцов. Поверх матрицы в отверстие сборки помещается прессующий ролик. Навеска запрессовывается под давлением 100 МПа. Затем верхний ролик извлекается и матрица с навеской помещается в цилиндрическое гнездо копра.

В отверстие под матрицей вставляется отполированный и тщательно проверенный стальной боек (рис. 4.4) с ударной площадкой диаметром $1,2 \pm 0,02$ мм. Груз массой 200 г сбрасывается с соответствующей высоты (максимальная высота — 25 см).

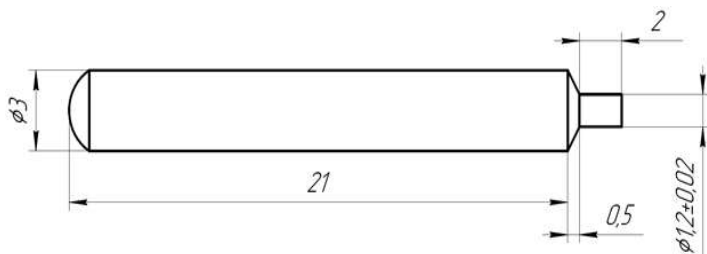


Рис. 4.4

Боек копра К-44-І

Результаты определения чувствительности ИВВ на копре К-44-І выражают следующими способами:

- 1) определяют *частоту взрывов* в процентах из определенного числа опытов (обычно при 25) при постоянной высоте падения груза;
- 2) определяют *нижний предел чувствительности*, т. е. находят максимальную высоту падения груза в мм, при которой получается 100% отказов из определенного числа опытов (не менее 10);
- 3) определяют *верхний предел чувствительности*, т. е. такую высоту падения грузов, при которой происходят 100% взрывы. Для ИВВ верхний предел чувствительности определяет условия безотказного действия капсюлей.

В ряде случаев определяют еще критическую высоту H_{50} , т. е. высоту, при которой 50% проб взрываются и 50% проб дают отказы. Данный критерий широко используется в зарубежных странах, например в США, где такие испытания производят на копровом приборе сбрасыванием груза массой 2,5 кг. Отличительной особенностью этой методики является то, что навеска ВВ помещается между роликами диаметром 31,5 мм на листе наждачной бумаги, а взрывы и отказы регистрируются акустическим прибором, оттарированным по звуку на навеску ТНТ при высоте сбрасывания груза 1,5 м. При этом наличие твердых корундовых частиц между торцами роликов в массе ВВ однозначно определяет образование в ВВ локальных зон интенсивного разогрева независимо от его физико-механических свойств и условий деформации, а метод фиксации результа-

та испытаний выявляет возникновение мощного взрыва с большим энерговыделением. Такие опыты более удачно выявляют «общую опасность» ВВ, а не его чувствительность собственно к удару. Это связано с тем, что на результаты испытаний по этой методике практически не оказывают влияния физические факторы, определяющие возможность генерации «горячих точек» в конкретных условиях ударного воздействия, а главную роль играют только те свойства ВВ, которые определяют его воспламеняемость и способность перехода начального очагового разложения в мощные формы взрыва. В последнее время этот метод используется и российскими исследователями в прикладных НИР.

Для полной характеристики чувствительности ИВВ к удару часто находят всю кривую чувствительности, т. е. зависимость частоты взрывов от высоты падения груза. На рисунке 4.5 приведена кривая чувствительности для азида свинца. В таблице 4.1 приведены данные по чувствительности к удару гремучей ртути, азид свинца, тетразена и ТНРС [1]. Количество испытаний на каждой высоте — 25.

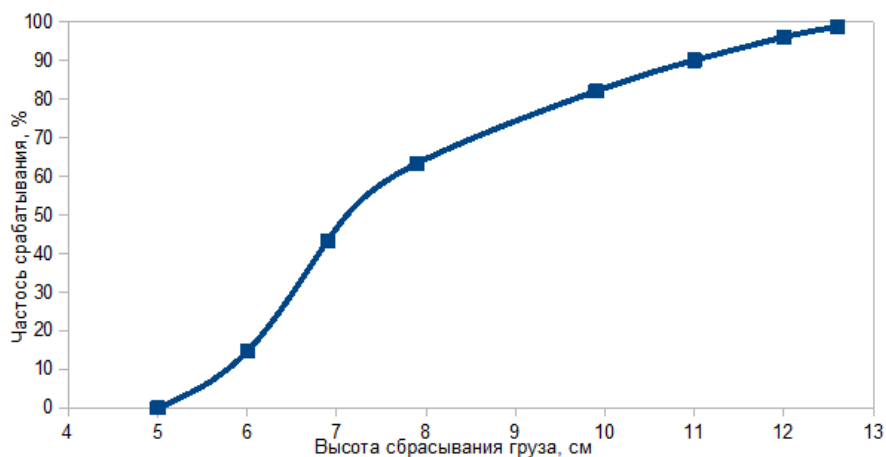


Рис. 4.5

Кривая чувствительности к удару азид свинца

Таблица 4.1

Чувствительность ИВВ к удару

ИВВ	Высота сбрасывания груза, мм	% взрывов	ИВВ	Высота сбрасывания груза, мм	% взрывов
Гремучая ртуть	25	0	Тетразен	35	0
	30	4		40	16
	35	48		45	60
	40	92		50	80
	43	100		55	100
Азид свинца	35	0	ТНРС	40	0
	40	8		50	12
	55	40		60	36
	70	72		70	53

Продолжение табл. 4.1

ИВВ	Высота сбрасывания груза, мм	% взрывов	ИВВ	Высота сбрасывания груза, мм	% взрывов
	80	92		85	84
	95	100		100	100

Опытные данные, полученные на копре К-44-I, также могут быть представлены в виде кривых, показывающих зависимость частоты взрыва от:

— работы падающего груза mgh , где m — масса груза, g — ускорение свободного падения, h — высота падения груза;

— мощность удара mgh/t , где t — время удара;

— напряжение σ , возникающие в ВВ при ударе, $\sigma = \frac{m_0 u}{St}$, где m_0 —

масса ВВ, u — скорость груза в момент удара, S — площадь ударной площадки бойка.

4.1.3. Определение чувствительности ИВВ к трению

Несмотря на то, что существует несколько способов определения ИВВ к трению [1, 2], мы рассмотрим только один метод, основанный на применении маятникового копра К-44-III (прибора трения — по терминологии ГОСТа 4545), разработанного В. С. Козловым (рис. 4.6).

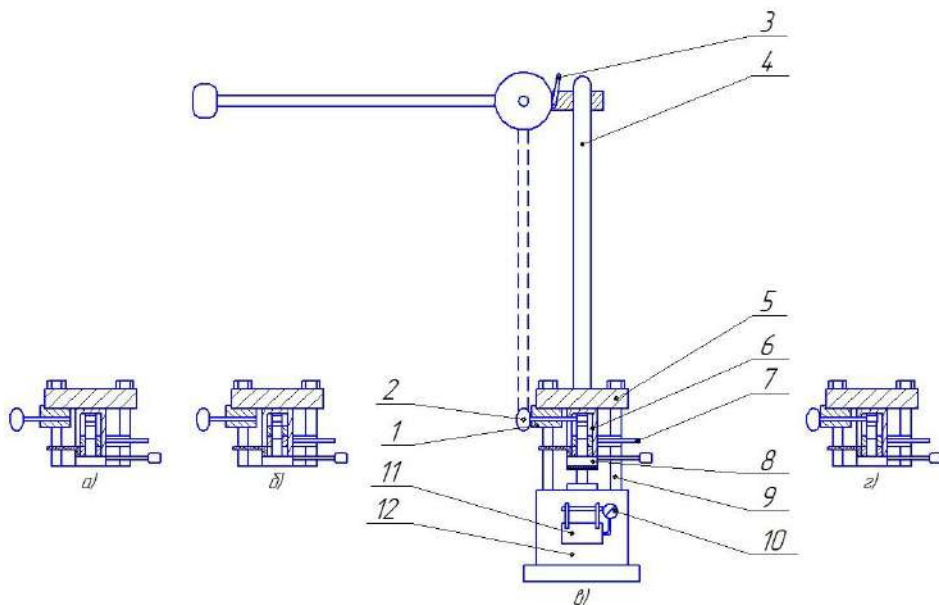


Рис. 4.6

Схема копра К-44-III:

а — положение 1; *б* — положение 2; *в* — положение 3; *г* — положение 4; 1 — шпилька; 2 — маятники; 3 — спусковой крючок; 4 — стойка; 5 — траверса; 6 — сборник с ВВ; 7 — рычаг-опускатель; 8 — матрица; 9 — стойка прессы; 10 — манометр; 11 — насос; 12 — пресс.

Навеска испытуемого ВВ массой $0,01 \pm 0,002$ г помещается в направляющей муфте между торцами двух стальных роликов. После разравнивания ВВ поворотом ролика сборка устанавливается в гнездо матрицы 8 прибора и занимает положение «1» (рис. 4.6). Приведением в действие насоса 11 гидравлического пресса сборка с навеской переводится в положение 2 в гнездо матрицы прибора. Верхний ролик ее упирается в торец упорного ролика в верхней части матрицы прибора, укрепленного на траверсе пресса, и при этом происходит прессование ВВ. По достижении желаемого давления, фиксируемого манометром, поворотом рычага-опускателя 7 вправо направляющая муфта сборки опускается вниз. В этом случае спрессованная навеска ВВ и верхний ролик оказываются расположенными над верхним срезом опущенной направляющей муфты, занимая положение «3». В этом положении к образующейся поверхности верхнего ролика подводится ударная шпилька 1. В положении «3» схематически изображен общий вид прибора, подготовленного к испытанию. Маятник 2 удерживается на высоте, регулируемой углом отклонения маятника от вертикали.

После подготовки прибора производится непосредственно испытание. Для этого производится нажим на спусковой крючок 3, после чего освобождается маятник 2. Ударяя по головке шпильки 1, маятник быстро смещает шпильку на постоянную величину до упора головки шпильки в ограничитель, одновременно сдвигая верхний ролик относительно ВВ, вследствие чего возникает внешнее трение торцевой поверхности ролика о ВВ. После испытания система находится в положении «4».

При достаточной величине нормального давления на навеску взрывчатого вещества в ней возбуждается процесс взрывчатого превращения, который фиксируется по звуку. После испытания давление снимается, и по мере опускания плунжера пресса сборка с роликами опускается в исходное положение и извлекается из гнезда матрицы. Прибор очищается от пыли ВВ, рычаг-опускатель 7 переводится в крайнее левое положение, маятник устанавливается на соответствующую высоту, после чего прибор снова готов к следующему испытанию. При испытаниях производят подбор давлений до тех пор, пока не будет найдено минимальное давление прижатия (нижний предел — P_0), при котором происходит 100% отказов.

В качестве дополнительной характеристики чувствительности ВВ к трению допускается определять частоту взрыва в процентах из 25 испытаний при давлении, превышающем нижний предел на 25–30%. Иногда определяют верхний предел чувствительности ВВ к трению — максимальное давление прижатия, при котором наблюдается 100% взрывов (P_{100}).

При исследовательских работах можно определять частоту взрывов в зависимости от давления нормального прижатия. В таблице 4.2 приведены результаты [1] по частоте взрыва при трении для двух классических ИВВ (гремучей ртути и азида свинца) и двух классических псевдо-ИВВ (ПИВВ) (тетразена и ТНРС).

В заключение данного раздела отметим, что испытания по определению чувствительности к трению очень важны для взрывчатых веществ, имеющих

малую текучесть. Так, например, при испытаниях на чувствительность к удару на копрах Каста и Н. А. Холево тротила и азида свинца при энергии удара 50 Дж, когда частоты удара у этих ВВ равны соответственно 0 и 4% [8], создается ложное представление о малой чувствительности азида свинца к механическим воздействиям. Однако, как мы уже убедились, он очень чувствителен в обращении, когда на него действуют внешние факторы, связанные с трением.

Таблица 4.2

Чувствительность ИВВ к трению

ИВВ	P , МПа	Частость взрывов, %	ПВВ	P , МПа	Частость взрывов, %
Гремучая ртуть	22,4	0	Тетразен	32,0	0
	32,0	20		44,8	4
	44,8	40		73,6	28
	73,6	84		89,6	52
	81,6	92		128,0	88
	89,6	100		147,2	100
Азид свинца	57,6	0	ТНРС	44,8	0
	73,6	8		73,6	4
	128,0	32		89,6	12
	192,0	64		192,0	52
	288,0	96		320,0	92
	300,0	100		360,0	100

Примечания:

1. количество испытаний на каждую точку — 25;
2. испытания гремучей ртути проведены с фракцией продукта 36/61;
3. испытания проведены при $T = 20^\circ\text{C}$.

4.1.4. Факторы, влияющие на механическую чувствительность ИВВ

Чувствительность ИВВ к механическим воздействиям зависит от ряда физико-химических и термохимических факторов [2].

Химическая структура. К факторам химического характера относятся в первую очередь состав и строение молекул ИВВ, которые определяют не только химические, но и физические свойства взрывчатых веществ. Физические свойства определяют интенсивность разогрева либо всего заряда ИВВ, либо локальных зон при механическом воздействии. Химические свойства определяют главным образом ответную реакцию непосредственно на температурное воздействие и, в частности, энерговыделение начавшейся в очагах разогрева химической реакции. С изменением химической структуры вещества (молекул) обычно связано и изменение химических и физических характеристик, влияющих на чувствительность ИВВ к механическим воздействиям. Существование взаимосвязи химических и физических характеристик (часто неоднозначных) делает еще более сложной связь химической структуры и чувствительности ИВВ к механическим воздействиям.

В основном же, полагают, что чувствительность к механическим воздействиям зависит от прочности связей молекул и радикалов, хотя строго установ-

ленных закономерностей по влиянию химических факторов нет. Поэтому оценка чувствительности ИВВ к внешним механическим воздействиям по прочности и строению молекулы всегда требует экспериментальной проверки.

Физико-механические характеристики и плотность. Из физических характеристик ИВВ, влияющих на их чувствительность, рассмотрим следующие.

Агрегатное состояние. Данная характеристика к ИВВ относится весьма условно, поскольку из всех веществ, которые могут претендовать на вхождение в класс ИВВ, только галогеназиды могут существовать в жидком и газообразном состоянии, но практического применения как иницирующие взрывчатые вещества галогеназиды не имеют. Все другие ИВВ применяются только в твердом состоянии. В общем случае с переходом ВВ из твердого состояния в жидкое чувствительность его к механическим воздействиям повышается [2]. Объясняется это тем, что при плавлении ВВ часть тепловой энергии ему уже сообщена и, следовательно, для его возбуждения требуется меньшее количество энергии. Так, например, жидкий нитроглицерин является более чувствительным, чем твердый (замерзший).

Полиморфная форма. Некоторые ИВВ (см. Главу 2) существуют в различных кристаллических модификациях (например, азид свинца имеет четыре полиморфные формы, азид натрия — две формы). Их чувствительность может сильно отличаться друг от друга. В основном это связано с различием их свойств, в том числе с разным содержанием энергии, разными модификациями.

Размеры кристаллов. Проведение экспериментальных исследований по ГОСТ-методике не предусматривает определение дисперсности испытуемых образцов: такие требования предъявляются лишь к тестовым испытаниям копиров на эталонных веществах (тетриле или гексогене). В то же время очевидно, что если размер всех частиц вещества будет меньше критического диаметра детонации, то возможно изменение чувствительности таких материалов в сторону ее снижения даже при условии возникновения «горячих» точек. Исследование чувствительности ИВВ к удару показало повышенную чувствительность больших кристаллов ВВ [2]. Так, например, азид свинца при размерах более 0,5 мм имеет чрезвычайно высокую чувствительность, в то время как высокодисперсный азид свинца имеет чувствительность к удару на уровне вторичных ВВ, то же самое относится и к азиду серебра [9]. Однако тот же так называемый «игольчатый» азид свинца, имеющий размеры 5–10×20–40(толщина)×3000 мкм, чрезвычайно чувствителен и взрывается от прикосновения пером. Кроме размера частиц, немаловажным фактором, влияющим на чувствительность к механическим воздействиям, является их распределение по размерам, более однородное распределение уменьшает чувствительность. Очевидно, что это весьма важные результаты, которые необходимо учитывать в практической работе с иницирующими ВВ, целенаправленно влияя на безопасность устройств с ИВВ и надежность приведения их в действие.

Температура. Чувствительность ИВВ к механическим воздействиям с ростом температуры увеличивается [1, 2]. Гремучая ртуть при температуре 150–

160°C возбуждается от весьма незначительного толчка, то же самое относится и к азиду свинца [2].

Плотность. Влияние плотности на чувствительность ИВВ (в частности, гремучей ртути) к механическим воздействиям достаточно неоднозначно. Основным механизмом, определяющим влияние плотности на чувствительность, является переход горения в детонацию (см. раздел. 4.1.1 и [10]).

Для гремучей ртути увеличение плотности до некоторого значения повышает чувствительность к наколу жалом. Однако по мере дальнейшего уплотнения за счет увеличения давления прессования чувствительность падает (явление перепрессовки).

Особенность такого поведения инициирующего ВВ объясняется наличием тенденций, противоположно влияющих на переход горения в детонацию [10]. Повышение плотности и механической однородности способствует протеканию начавшейся химической реакции в форме послойного горения. Но в то же время повышение плотности сопряжено для инициирующих ВВ (более хрупких по сравнению с БВВ) с увеличением удельной поверхности воспламенения на стадии образования волны сжатия — фактора, определяющего ускорение режима до детонационного. В нижнем диапазоне плотностей уплотнение заряда не может предотвратить срыв послойного горения (вследствие высокой неустойчивости горения ИВВ), необходимый для генерации интенсивной волны сжатия, но повышает скорость тепло- и газовыделения на единицу объема от реакции, инициированной волной сжатия. В верхнем диапазоне давлений переуплотнение приводит к затруднению срыва послойного горения — спускового механизма развития процесса до детонации. Так, например, гремучая ртуть, отпрессованная при давлении 300 МПа, способна выгорать без перехода в детонацию.

На чувствительность ИВВ влияют и примеси. Примеси более твердые, чем ИВВ, повышают их чувствительность; примеси менее твердые понижают чувствительность.

4.2. Чувствительность ИВВ к тепловому воздействию

Чувствительность ИВВ (как и всех ВВ в целом) к тепловому воздействию характеризует их безопасность в процессе производства, хранения и практического использования [11].

Непосредственное тепловое воздействие на ИВВ может оказывать разогретая среда (теплоноситель), с которой оно находится в непосредственном контакте, например оболочка изделия (гильза), обогреваемая внешним источником тепла, раскаленная поверхность, например мостик накаливания, форс-пламени, представляющий собой поток раскаленных газов и мельчайших конденсированных частиц и т. п.

Тепловое воздействие может приводить к медленному химическому разложению, тепловому самовоспламенению или зажиганию. Вероятность появления того или иного процесса определяется интенсивностью теплового воздействия и степенью прогрева массы ИВВ. При нагревании ИВВ взрывчатое пре-

вращение может развиваться по тепловому или цепному механизму. Тепловой взрыв является более распространенным, так как он имеет место для всех реакций, идущих с выделением тепла и характеризующихся не слишком малой энергией активации [12].

Для бризантных ВВ наиболее важное значение имеет тепловое ускорение реакций до очень больших «взрывных» скоростей [13]. Для ИВВ развитие реакции может пойти и по цепному механизму [14], например реализация указанного механизма обсуждается для азидов тяжелых металлов [15].

Наиболее часто применяемой характеристикой чувствительности ИВВ к тепловому воздействию является температура вспышки. Температурой вспышки называется та наименьшая температура, до которой должна быть нагрета часть вещества, для того чтобы вызвать в нем реакцию взрывчатого превращения со скоростью, достаточной для получения по крайней мере звукового эффекта [16].

Франк-Каменецкий Д. А. [17] в адиабатическом приближении получил следующее выражение для периода индукции теплового взрыва (τ_{ad}):

$$\tau_{ad} = A e^{E_a/RT_*}, \quad (4.9)$$

где

$$A = \frac{c_p \rho}{qz} \cdot \frac{RT_*^2}{E_a}, \quad (4.10)$$

здесь c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении; ρ — плотность вещества; E_a — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; z — предэкспоненциальный множитель; T_* — температура, вблизи которой происходит реакция [17], т. е. в нашем случае — это температура вспышки; q — тепловой эффект реакции (удельная (на единицу объема) теплота взрывчатого превращения).

Предэкспоненциальная компонента A по своей физической сути является минимально возможным периодом задержки воспламенения. Из уравнения следует, что между температурой вспышки ВВ (T_*) и периодом задержки воспламенения (τ_{ad}) существует обратная связь. Чем выше температура ВВ, тем больше скорость реакции термического разложения, а следовательно, тем быстрее будут достигнуты критические условия теплового взрыва, т. е. меньше τ_{ad} . Необходимо помнить, что несмотря на то, что уравнение аррениусовского типа (4.9) справедливо как для теплового механизма, так и для цепного, однако под периодом индукции у них понимается различное время. Так, под тепловым периодом индукции понимается время, за которое происходит накопление тепла и нарастание температуры в веществе, а под цепным периодом — время накопления активных центров до достижения максимальной скорости реакции.

Из вышесказанного следует, что вспышка ВВ может происходить при различных начальных температурах, причем ни одна из этих температур не является константой данного ВВ. Температура вспышки для одного и того же ВВ может довольно значительно отличаться в зависимости от устройства прибора,

величины навески испытуемого ВВ и способов ее нагревания, т. е. от всех факторов, влияющих на теплоприход в систему и теплопотери в окружающую среду. Поэтому на практике температурой вспышки считают ту минимальную температуру, при которой происходит воспламенение определенной навески ВВ в строго определенных (стандартных) условиях опыта [2, 16]. Для определенности устанавливают температуру вспышки, соответствующую задержкам в 5, 30, 60 или 300 с [2, 13, 16]. Для ИВВ определяют при времени задержки 5 с (метод ЛТИ им. Ленсовета) и 300 с (5 мин) (метод Артиллерийской академии им. М. И. Калинина). В экспериментах измеряют зависимость времени задержки воспламенения от температуры и строят график $\tau_z = f(T)$ (рис. 4.7).

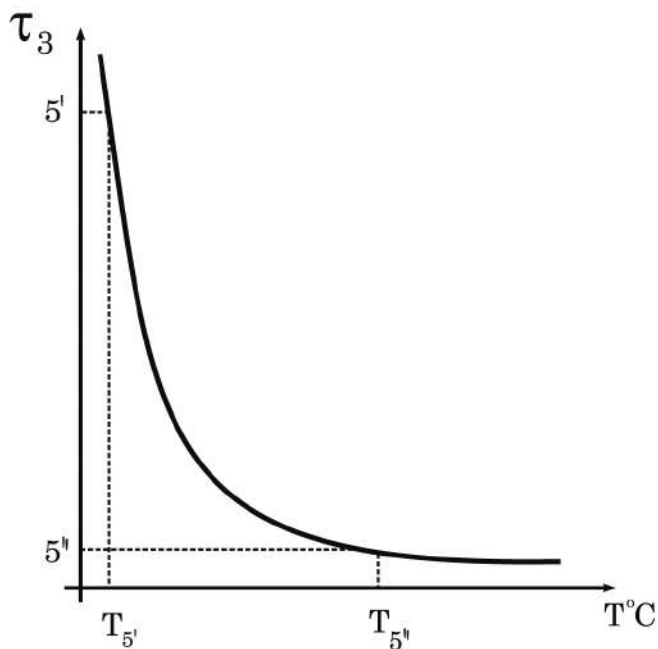


Рис. 4.7

Зависимость времени задержки воспламенения от температуры:

$T_{5'}, T_{5''}$ – пятисекундная и пятиминутная температуры вспышки соответственно.

При фиксированной температуре T_0 стенок экспериментального сосуда время задержки до вспышки не будет постоянным для данного ВВ, но будет меняться в зависимости от количества ВВ, формы заряда, его плотности и других условий.

Для определения температуры вспышки существуют несколько способов [2, 13, 16]. Рассмотрим только два способа, описанные в работе [13].

При первом способе в отверстие сосуда с теплоносителем (рис. 4.8), например легкоплавким сплавом Вуда (13% олова, 25% свинца, 12% кадмия, 50% висмута), или с маслом с фиксированной температурой 100°С помещают пробирку (гильзу) со стандартной навеской (обычно для ИВВ — 10 или 100 мг).

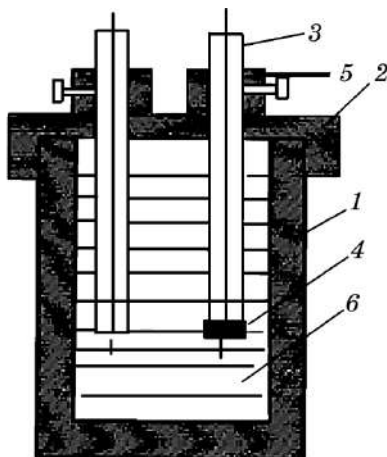


Рис. 4.8

Схема прибора для определения температуры вспышки:

1 — стальная баня с электрообогревом; 2 — стальная крышка; 3 — гильза; 4 — навеска ВВ; 5 — муфта; 6 — сплав Вуда.

Температура в сосуде замеряется с помощью термопары, находящейся в защитной гильзе, которая помещена во второе отверстие крышки сосуда, и регистрируется потенциометром, шкала которого градуирована в градусах Цельсия. Защитная металлическая гильза также заполнена сплавом Вуда, в котором и находится термопара в стеклянной оболочке. Термопара погружается на такую глубину, чтобы ее спай находился на одном уровне с испытуемым веществом. Теплоноситель нагревают со скоростью 20°C в минуту, фиксируя температуру, при которой ИВВ бурно разлагается с шипящим звуком. Если разложение протекает спокойно, то нагрев прекращают после 360°C и полагают отсутствие вспышки.

При втором способе навеску массой 50 мг внезапно вводят в контакт со стенкой термостатированного сосуда. Опытным путем находят такие значения температуры стенок сосуда, при которых задержка вспышки составляет 5 и 300 секунд.

В [16] приведены результаты измерения температуры вспышки по способу (назовем его способ 3), который весьма схож со вторым способом и по которому определяется температура вспышки при задержке 300 с.

Таблица 4.3

Температура вспышки некоторых ИВВ

ИВВ	Температура вспышки, $^{\circ}\text{C}$			
	Способ 1	Способ 2		Способ 3
		Задержка 5 с	Задержка 300 с	
Гремучая ртуть	170–180	—	—	160–165
Гремучее серебро	—	—	—	170

ИВВ	Температура вспышки, °С			
	Способ 1	Способ 2		Способ 3
		Задержка 5 с	Задержка 300 с	
Ацетиленид серебра	—	—	—	170
Азид свинца	325–340	340	315	305
Азид серебра	—	—	—	297
ТНРС	275–277	265	—	265

В таблице 4.3 приведены значения температуры вспышки для некоторых ИВВ [2, 13, 16]. Как видно из таблицы на примерах азид свинца и ТНРС, температура вспышки в значительной степени зависит от способа ее определения, а также массы навески и скорости нагрева [1]. Кроме приведенных значений, в литературе приводятся данные о том, что температура вспышки азид свинца находится в диапазоне от 315 до 360°C, а температура вспышки декстринового азид свинца 275°C [1]. Для ацетиленида серебра температура вспышки в зависимости от условий ее определения находится в диапазоне от 143 до 209°C.

4.3 Иницирующая способность. Влияющие факторы. Методы определения

Способность иницирующих взрывчатых веществ вызывать детонацию других ВВ называется их иницирующей способностью [16]. От иницирующего ВВ требуется, чтобы после кратковременного периода нарастания скорости его взрывчатого превращения оно детонировало иницируемое бризантное ВВ.

Как известно [18], необходимым условием для возбуждения взрывчатого превращения в иницируемом ВВ является его прочностное разрушение: нет разрушения — нет взрыва. Поэтому для возбуждения детонации в зарядах бризантных ВВ используют давление ударной волны и энергию продуктов взрыва иницирующих ВВ. Такое возбуждение детонации в бризантных ВВ называется ударно-волновым иницированием.

Первое условие возбуждения детонации заключается в том, что давление во фронте иницирующей ударной волны (ИУВ) должно быть больше некоторого критического значения, характерного для данного бризантного ВВ или ВС [11], т. е.

$$p \geq p_{cr}. \quad (4.11)$$

Кроме первого условия (критерия) возбуждения детонации, чаще всего необходимо выполнение и энергетического критерия, а именно: энергия иницирующего импульса, приходящаяся на единицу площади его приложения, которую необходимо передать БВВ для возбуждения детонации, должна быть не менее некоторой минимальной величины

$$e = \int_0^{\tau} p u dt \geq e_{\min}, \quad (4.12)$$

где τ , p , u — полное время действия, давление и скорость приложения начального импульса в критических условиях.

Данный критерий проверялся и применяется в основном только в условиях высокоскоростного удара по БВВ неких ударников (чаще всего — пластинок, в этом случае инициирующий импульс имеет прямоугольную форму). Можно отметить, что существует достаточно много критериев ударно-волнового инициирования, предложенных различными авторами [19, 20]. В [19] представлено пятнадцать критериев.

Давление детонационной волны (являющейся в данном случае ИУВ) в точке Жуге при взрыве ИВВ определяется соотношением [12]

$$p = \frac{\rho_0 D^2}{n + 1}, \quad (4.13)$$

где ρ_0 — плотность заряда; D — скорость детонации; n — показатель политропы.

То есть давление, определяемое по соотношению (4.11), должно быть не менее критического давления (4.9).

Критическая продолжительность инициирующего импульса, следуя работе [19], определяется соотношением

$$\tau_{cr} = \frac{c_v T_s^2}{zqT_a} \exp\left(\frac{T_a}{T_s}\right), \quad (4.14)$$

где c_v — удельная теплоемкость при постоянном объеме; T_s — температура «горячей точки» (концепция «горячих» точек — [11, 13]); $T_a = E_a/R$ — температура активации.

Иницирующая способность ИВВ зависит от многих факторов, но в основном, как было сказано выше, от способности ИВВ к разрушению, определяющейся давлением, которое может создать инициирующее вещество при взрыве, и временем его (давления) развития.

П. Ф. Бубнов полагал [16], что инициирующая способность ИВВ зависит от его бризантности. Напомним, что бризантность — способность взрывчатого вещества к местному разрушению прилегающей к заряду среды или близкорасположенных объектов продуктами детонации [11, 13].

Под бризантностью (B) в силу того, что точной математической формулировки бризантности на тот момент не было (а ее нет и в настоящее время), в работе [16] понималось предложенное Кастом произведение трех сомножителей [21]:

$$B = f \cdot v \cdot \Delta, \quad (4.15)$$

где f — удельная энергия (максимальная работа продуктов взрыва — потенциальная энергия ВВ); v — скорость взрывчатого превращения; Δ — гравиметрическая плотность.

Величина B в выражении (4.15) является по сути неким аналогом плотности потока мощности (мощность на единицу площади воздействия) ВВ, что до-

статочно логично предполагал Г. Каст (хотя подстановка в (4.15) гравиметрической плотности вызывает вопросы).

Однако следует обратить внимание на то, что в этом выражении не указывается, как определить «скорость взрывчатого превращения». Если, как предлагает Бубнов, выражать эту скорость в единицах времени, в течение которого взрывается единица объема или веса (массы), или единицах длины образца ВВ, по которому распространяется реакция взрывчатого превращения в единицу времени, то в первом случае мы теряем первоначальный физический смысл — плотность потока мощности ВВ, а во втором случае для ИВВ (псевдо-ИВВ к этому не относятся) эта скорость, очевидно, равна скорости детонации. Отметим, что сам Г. Каст под υ понимал именно скорость детонации [21].

Более физично полагать, что инициирующая способность I_a ИВВ определяется выражением

$$I_a = \frac{q\rho_0}{t}, \quad (4.16)$$

где q — удельная (в данном случае — на единицу массы) теплота взрывчатого превращения (потенциальная энергия ВВ); t — время нарастания давления до максимума.

Исходя из того, что форма импульса при взрыве заряда ИВВ имеет треугольную форму (рис. 4.9) [22], время $t = 0, 5 \cdot \tau_{cr}$, кроме того, мы можем записать [11]

$$\rho_0 q = \frac{P}{2(n-1)}. \quad (4.17)$$

Подставляя (4.17) в (4.16), окончательно получим

$$I_a = \frac{P}{(n-1)\tau_{cr}}. \quad (4.18)$$

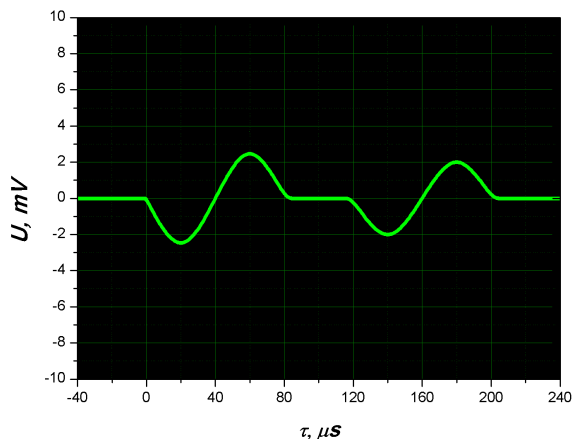


Рис. 4.9

Осциллограмма импульса взрыва
40 мг гремучей ртути в измери-
тельном стальном стержне

Таким образом, как мы и говорили выше, инициирующая способность ИВВ определяется давлением во фронте ударной волны и временем нарастания

давления до максимума: чем выше давление и меньше время, тем больше инициирующая способность ИВВ. Кроме того, из (4.13) следует, что инициирующая способность зависит от плотности инициирующего заряда ρ_0 .

Рассмотрим факторы, влияющие на инициирующую способность ИВВ. Известно, что химическая структура ВВ определяет его взрывчатые свойства [23]. Установлением связи инициирующей способности инициирующих ВВ с их составом и строением занимались многие исследователи. Ими выбирались как различные критерии оценки параметров строения, влияющих на инициирующую способность, так и разные классы ИВВ, по которым проводилось сравнение.

Часть их исследований базировалась на современных квантово-химических методах, которые дают возможность определить структуру различных высокочувствительных энергонасыщенных веществ и описать начальную стадию их термического разложения. Однако несмотря на то, что квантово-химические методы дают полезную информацию о координации лигандов и позволяют предсказывать вероятные пути распада молекул органических и неорганических комплексов в газовой фазе, они все же не позволяют оценить инициирующую способность солей тяжелых и переходных металлов и их комплексов.

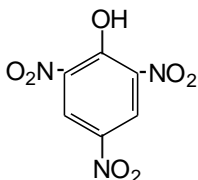
В первую очередь это связано с тем, что нет достаточного объема достоверных экспериментальных и теоретических данных. Такие данные могли бы помочь в создании адекватной корреляционной зависимости «состав солей тяжелых и переходных металлов или координационных металлокомплексов с внешней сферой — инициирующая способность (величина участка перехода горения в детонацию)» [23]. Поэтому для предварительной оценки инициирующей способности ИВВ обычно привлекают качественные представления, а также полуэмпирические и эмпирические модели (часть из которых была представлена выше).

Рассмотрим влияние химического строения на инициирующую способность органических азидов. Изучение их свойств показало, что природа катиона существенно сказывается на их инициирующей способности. Первой стадией разложения солей органических азидов является деградация азидогруппы с элиминированием молекулы азота. Если предположить, что интенсивность протекания как этой реакции, так и дальнейших превращений будет зависеть от теплоты термораспада, то, очевидно, ее значение должно сказываться на величине участка перехода горения в детонацию и, следовательно, на инициирующей способности. Действительно, в серии солей с одним металлом наблюдается устойчивая тенденция увеличения инициирующей способности солей с увеличением их энтальпии образования (в кДж/кг), аналогичная найденной для неорганических азидов. Из данного факта также следует, что на участке перехода горения в детонацию выделяется только часть потенциальной энергии, заложенной в ИВВ [23].

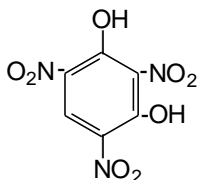
Еще одним предположением, связывающим структуру и свойства ИВВ, является принцип «минимальной перестройки», предполагающий, что необходимым условием наличия инициирующей способности у ИВВ является пере-

распределение связей в результате термораспада и образование конечных продуктов, а не перегруппировка атомов, сопровождающая окислительно-восстановительные взаимодействия первичных продуктов разложения. Это предположение правильно по своей сути и иногда применимо на практике. Однако оно часто бывает бесполезно в случае ИВВ, для которых не выяснен механизм термораспада, например солей нитрофенолов.

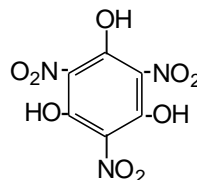
Систематическое изучение солей пикриновой, стифниновой кислот и тринитрофлороглуцина показало, что в солях двухвалентных металлов теплота взрыва уменьшается в стифнатах по сравнению с пикратами и возрастает в солях тринитрофлороглуцина.



**2,4,6-Тринитрофенол,
пикриновая кислота**



**2,4,6-
Тринитрорезорцин,
стифниновая кислота**



Тринитрофлороглуцин

По мере увеличения заряда аниона возрастает длина связей C-C и C-N, что приводит к снижению термостабильности соответствующих солей. В ряду пикрат свинца, стифнат свинца (ТНРС), тринитрофлороглуцинат свинца сокращается участок перехода горения в детонацию. Тринитрофлороглуцинат свинца способен инициировать детонацию БВВ в габаритах стандартного заряда, что объясняется снижением прочности связей в фенильном ядре, повышенной плотностью соли, более высокой теплотой взрыва и меньшим критическим давлением инициирования по сравнению с стифнатом свинца (ТНРС), который в этих условиях инициирующей способностью не обладает.

Следует отметить, что существует ряд экспериментально подтвержденных предположений, связывающих характеристики ИВВ с длиной участка разгона детонации. Ни одно из них не является количественным и применимым к широкому классу ИВВ.

Для исследователей, работающих в области синтеза ИВВ, ряд наблюдений может оказать практическую помощь. Так, для синтеза ИВВ желательно, чтобы соединения имели положительную энтальпию образования, продукты первичного распада обладали высокой реакционной способностью, начальные стадии разложения были бы экзотермичными, причем количество элементарных стадий разложения должно быть минимальным. Высокий потенциал ионизации катиона металла также, очевидно, способствует сокращению длины участка перехода горения в детонацию. Эти и другие общие рекомендации, к сожалению, не являются достаточными для прогнозирования структуры ИВВ с минимальным участком разгона детонации. Они способны помочь лишь в ограничении перечня рассматриваемых соединений.

Как уже было сказано выше, инициирующая способность зависит от плотности заряда. Во всех изделиях и ИВВ, и БВВ применяются в запрессован-

ном виде. Чем больше плотность заряда ИВВ, тем выше его инициирующая способность. Однако у ИВВ с выраженным участком горения существует явление «мертвой запрессовки». Например, гремучая ртуть перестает «работать» при запрессовке под давлением свыше 300 кг/см^2 ($\sim 30 \text{ МПа}$). При соответствующей плотности заряда она воспламенится, но процесс горения в гильзе капсюля-детонатора в детонацию не перейдет, то есть детонатор не сработает. Если же взять другое штатное ИВВ — азид свинца, то предельных давлений прессования для него не существует (исключение составляет декстриновый азид свинца — давление перепрессовки у него наступает после давления прессования 12 МПа).

Инициирующая способность зависит от *степени чистоты ИВВ*. Примеси увеличивают участок перехода горения в детонацию в заряде ИВВ, следовательно, его инициирующая способность снижается.

Инициирующая способность также зависит и от размера кристаллов ИВВ. Было установлено, что крупные кристаллы обладают лучшей инициирующей способностью, чем мелкие. При этом необходимо помнить, что ИВВ с крупными кристаллами значительно чувствительнее к механическим воздействиям, и поэтому они опаснее (см. раздел 4.1.4).

Условия снаряжения также влияют на инициирующую способность заряда ИВВ: давление прессования, диаметр изделия, размеры гильзы, материал, из которого она изготовлена, толщина стенок гильзы и т. д. изменяют величину участка разгона детонации и, следовательно, инициирующую способность.

На практике *инициирующая способность ИВВ* характеризуется *предельным инициирующим зарядом* — минимальным зарядом (МЗ) ИВВ, надежно обеспечивающим полную детонацию определенного количества БВВ. Сравнивая величины предельного (минимального) заряда по отношению к какому-нибудь одному БВВ, судят об их относительной инициирующей способности, испытания проводятся в одних и тех же условиях [23].

При определении МЗ возбуждение ИВВ производится лучом огня от огнестойкого шнура либо пиротехническим элементом. При этом в зависимости от природы ИВВ возможны следующие варианты развития взрывного процесса.

1. При действии луча огня на ИВВ, химическое превращение которых не связано с внутримолекулярным окислением, а энергосодержание определяется исключительно величиной энтальпии образования, возникший взрывной процесс за время порядка 10^{-7} с переходит в детонационную форму. При этом детонационный режим с параметрами, достаточными для возбуждения детонации в заряде БВВ, формируется на очень малой длине заряда. Примером такого ИВВ является азид свинца.

2. В инициирующих ВВ, при взрыве которых энергосодержание определяется не только энтальпией образования, но и внутримолекулярным окислением, под действием теплового импульса химическая реакция возникает в форме горения, которое затем переходит в детонацию. Примером такого ИВВ является гремучая ртуть.

Одним из факторов, существенно влияющих на переход горения в детонацию, является пористость заряда. Увеличение плотности заряда ИВВ (снижение пористости) затрудняет переход горения в детонацию, заряд ИВВ на достаточно большой длине выгорает без перехода на режим детонации. Это явление, как было сказано выше, в практике принято называть «перепрессовкой».

В практике при работе с новыми ИВВ необходимо исследовать их склонность к перепрессовке. Рабочие давления прессования зарядов в капсюльных изделиях устанавливаются с учетом этого явления.

Определение минимального заряда по стандартной методике ведут в гильзах от капсюля-детонатора № 8. Для определения МЗ берут несколько гильз, в каждую из которых запрессовывают от 0,5 до 0,8 г БВВ под давлением $p_{уд} = 60\text{--}100$ МПа. Затем в одну из гильз поверх БВВ запрессовывают 0,1 г ИВВ под давлением $p_{уд} = 30\text{--}50$ МПа. В снаряженную гильзу вводят отрезок (25–30 см) огнепроводного шнура, дульце гильзы обжимают вокруг шнура. В специальной кабине снаряженный капсюль устанавливают на свинцовую или стальную пластину и поджигают свободный конец ОШ (схему установки см. на рис. 4.10).

Луч огня доходит по огнепроводному шнуру до заряда инициирующего взрывчатого вещества и возбуждает в нем (заряде ИВВ) режим детонации. В зависимости от взятой массы заряда инициатора может произойти либо детонация заряда бризантного ВВ, либо отказ.

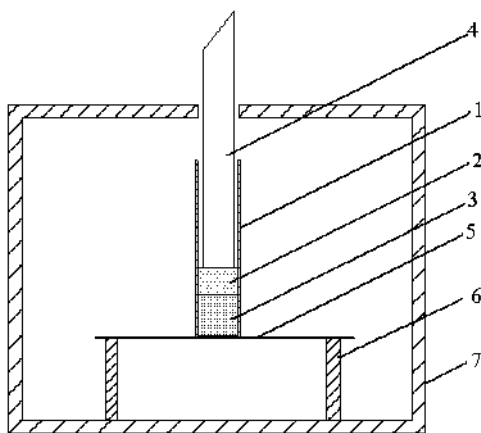


Рис. 4.10

Схема установки для определения минимального инициирующего заряда:

1 — гильза капсюля-детонатора № 8; 2 — ИВВ; 3 — БВВ; 4 — ОШ; 5 — диск-свидетель; 6 — подставка; 7 — бронящик.

Если от навески 0,1 г ИВВ бризантное ВВ не детонирует, следующую навеску берут равной 0,2 г и, если от 0,2 г данного ИВВ исследуемое БВВ детонирует, обследуют интервал между навесками 0,1 г и 0,2 г.

Пример подбора навесок для нахождения минимального заряда для этого интервала навесок: 0,1 г — отказ (-); 0,2 г — взрыв (+); 0,15г — взрыв (+); 0,13г — взрыв БВВ (+); 0,12г — отказ (-).

Таким образом, минимальный заряд данного ИВВ по испытываемому БВВ равен 0,13 г. Если же от навески инициатора 0,1 г происходит детонация БВВ, в следующую гильзу берут навеску ИВВ 0,01 г и, в случае отказа от 0,01 г, обследуют интервал между 0,1 и 0,01 г ИВВ. Минимальный заряд находят путем подбора навески инициатора при постоянстве остальных условий проведения опыта.

Пример воздействия продуктов взрыва на пластины-свидетели представлен на рисунке 4.11.

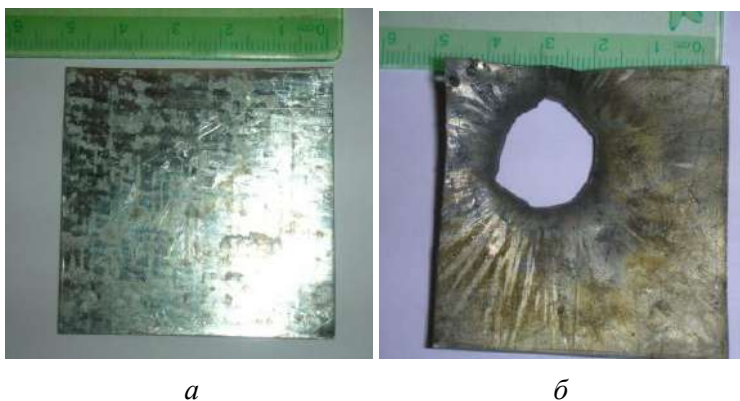


Рис. 4.11

Вид пластины-свидетеля после испытаний:

a — отказ (-); *б* — детонация (+).

Вопросы к главе 4

1. Что такое чувствительность ВВ?
2. С чего начинается ударное инициирование ВВ?
3. Чем характеризуется чувствительность ВВ?
4. Методы определения чувствительности ИВВ к механическим воздействиям.
5. Верхний и нижний пределы чувствительности к удару и трению.
6. Факторы, влияющие на чувствительность ИВВ к удару.
7. Что характеризует чувствительность ИВВ к тепловому импульсу?
8. Параметр, характеризующий чувствительность ИВВ к тепловому импульсу.
9. Методы определения температуры вспышки.
10. Время задержки воспламенения.
11. Отличие времени задержки при тепловом взрыве от времени задержки при цепном взрыве.
12. Что такое инициирующая способность ИВВ?

13. Критерии возбуждения детонации в БВВ.
14. Чем характеризуется инициирующая способность ИВВ?
15. Связь инициирующей способности с химической структурой ИВВ.
16. Факторы, влияющие на инициирующую способность ИВВ.
17. Влияние плотности заряда на инициирующую способность ИВВ.
18. Метод определения минимального заряда.

Список литературы к главе 4

1. *Багал, Л. И.* Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. — М. : Машиностроение, 1975. — 456 с.
2. Взрывчатые вещества. Т. II. Основные свойства. Технология изготовления и переработки / под. ред. Л. В. Фомичевой. — Саров : РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2007. — 452 с.
3. *Пепекин, В. И.* О связи чувствительности взрывчатых веществ к удару с теплотой взрыва / В. И. Пепекин, А. А. Денисаев, Б. Л. Корсунский // Горение и взрыв. Вып. 1. — М. : ТОРУС ПРЕСС, 2008. — С. 48–51.
4. *Рашковский, С. А.* Вероятностная модель ударного инициирования гетерогенных взрывчатых веществ / С. А. Рашковский, Г. Г. Савенков // Письма в ЖТФ. — 2014. — Т. 40, вып. 11. — С. 73–79.
5. *Холево, Н. А.* Чувствительность взрывчатых веществ к удару. — М. : Машиностроение, 1974. — 136 с.
6. *Глушак, Б. Л.* Возбуждение процесса детонации в твердых гетерогенных взрывчатых веществах импульсными нагрузками (Обзор) / Б. Л. Глушак, С. А. Новиков, В. М. Бельский. — Арзамас-16 : ВНИИЭФ, 1993.
7. *Бурмистров, О. В.* Сыпучий модифицированный тетразен и перспективы его использования / О. В. Бурмистров, А. А. Гидаспов, В. А. Рекшинский // Успехи в специальной химии и химической технологии: Труды Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 80-летию основания Инженерно-химико-технологического факультета РХТУ им. Д. И. Менделеева. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева ; ДеЛи Плюс, 2015. — С. 102–107.
8. *Бацанов, С. С.* Влияние ударно-волнового воздействия на химическую активность / С. С. Бацанов, В. П. Бокарев, Е. В. Лазарева // ФГВ. — 1989. — Т. 26, № 1. — С. 94–95.
9. *Передерин, Ю. В.* Исследование повышения безопасности инициирующих взрывчатых веществ без использования флегматизаторов / Ю. В. Передерин, М. В. Казутин, М. В. Комарова // Ползуновский вестник. — 2015. — № 3. — С. 101–104.
10. *Андреев, К. К.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. — М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1957. — 312 с.
11. Физика взрыва / под ред. К. П. Станюковича. — М. : Наука, 1975. — 704 с.
12. *Семенов, Н. Н.* Избранные труды. Т. 1 // Кн. 2. Цепные реакции. — М. : Наука, 2004. — 603 с.

13. Физика взрыва. Т. 1 / под ред. Л. П. Орленко. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 832 с.
14. Кригер, В. Г. Кинетика взрывного разложения азида серебра при локальном инициировании / В. Г. Кригер, А. В. Каленский, А. А. Звеков // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2008. — № 2. — С. 7–10.
15. Адуев, Б. П. Взрывное разложение азидов тяжелых металлов / Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров, Ю. А. Захаров, А. Г. Кречетов // ЖЭТФ. — 1999. — Т. 116, вып. 5 (11). — С. 1676–1693.
16. Бубнов, П. Ф. Иницирующие взрывчатые вещества. Часть I. — М. : Оборонгиз, 1940. — 324 с.
17. Франк-Каменецкий, Д. А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — Долгопрудный : Интеллект, 2008. — 408 с.
18. Литвинов, Б. В. Исследование чувствительности взрывчатых веществ к механическим воздействиям / Б. В. Литвинов, Б. Г. Лобойко, Н. П. Тайбинов, В. П. Филин, А. В. Алексеев, В. Д. Сумин // Избранные труды. — Снежинск : Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 2014. — С. 226–235.
19. Соловьев, В. С. Некоторые особенности ударно-волнового инициирования // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 6. — С. 65–76.
20. Стресо, Р. Критические условия ударно-волнового инициирования детонации ВВ в практическом применении / Р. Стресо, Дж. Кеннеди // Детонации и взрывчатые вещества. Сборник статей. — М. : Мир, 1981. — С. 255–268.
21. Каст, Г. Взрывчатые вещества и средства воспламенения. — М.; Л. : ГХТИ, 1932. — 448 с.
22. Савенков, Г. Г. Возможности энергонасыщенных композитов на основе нанопористого кремния (обзор и новые результаты) / Г. Г. Савенков, А. Г. Зегря, Г. Г. Зегря, Б. В. Румянцев, А. Б. Синани, Ю. М. Михайлов // ЖТФ. — 2019. — Т. 89, вып. 3. — С. 397–403.
23. Илюшин, М. А. Энергонасыщенные вещества для средств инициирования / М. А. Илюшин, И. В. Целинский, А. А. Котомин, Ю. А. Данилов. — СПб. : Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2013. — 177 с.

ГЛАВА 5. ХИМИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ИВВ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ. ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ИВВ

5.1. Химическая стойкость ИВВ и методы ее определения

В общем случае под химико-физической стойкостью взрывчатых веществ понимается изменение их свойств с определенной скоростью в практических условиях хранения и эксплуатации. Чем меньше скорость изменения химико-физических свойств ВВ, тем выше их стойкость. Химико-физическая стойкость ВВ определяет условия применения и безопасность обращения с ними после истечения определенных сроков хранения [1].

Химическая стойкость — способность ВВ сохранять в процессе длительного хранения неизменными свой химический состав и, как следствие, химические свойства. Таким образом, исходя из данного определения, можно однозначно полагать, что химическая стойкость зависит от склонности ВВ к химическим превращениям вообще и к медленному химическому превращению в частности. Происходящие при медленном химическом превращении ВВ процессы можно свести:

1) к первичному распаду, скорость которого однозначно определяется химической природой вещества (химическим строением и прочностью внутримолекулярных связей) и температурой и не зависит от примесей и внешних условий;

2) к самоускоряющемуся ускорению (здесь уже играют роль условия хранения (температура и влажность)) [2], присутствие летучих компонентов, а также примесей, действующих каталитически. Роль примесей может быть двойной: некоторые примеси (положительные катализаторы) могут резко увеличивать скорость самоускоряющихся химических реакций, другие (отрицательные катализаторы), напротив, задерживают распад ВВ [3].

Если процесс разложения ограничивается первичной реакцией, то степень разложения обычно невелика. Так, для применяемых в технике ИВВ константы скорости этой реакции небольшие. Иначе обстоит дело, если успевает развиваться самоускоряющийся процесс, механизм которого может быть различным (например, цепным, как для ТНРС, или топохимическим, как для азидов кальция, бария, свинца). Если максимальная скорость реакции достигается быстро, то взрывчатое вещество может разлагаться в значительной степени [2].

Скорость первичного распада, являющаяся минимальной при данной температуре, определяет максимально возможную стойкость ВВ. Эту скорость можно рассчитать, если известны константы процесса распада. Скорость первичной реакции сильно зависит от температуры, и при низких температурах она обычно очень мала.

Основными факторами, определяющими химическую стойкость, являются возможность протекания и характеристики самоускоряющихся реакций.

Скорость этих реакций зависит от температуры в меньшей степени, чем скорость первичной реакции. Поэтому их удельный вес растет с понижением температуры. Скорость самоускоряющихся реакций в сильной степени может зависеть от некоторых условий распада.

Зная скорость вторичных самоускоряющихся реакций при высоких температурах, ее можно рассчитать и для низких температур. Однако в связи с отсутствием сведений об экспериментальных характеристиках вторичных реакций ИВВ и влияния на них различных факторов такие расчеты в настоящее время провести невозможно. Вследствие этого о скорости вторичных реакций при хранении ИВВ судят на основании сравнительного экспериментального определения суммарной скорости распада при различных температурах.

Классические инициирующие твердые вещества (соли тяжелых металлов) распадаются по топохимическому механизму (когда скорость реакции пропорциональна величине поверхности раздела продуктов реакции и непрореагировавшего вещества) в твердом состоянии [4].

При топохимических реакциях разложение обычно начинается на поверхности кристалла, в отдельных точках которой возникли зародыши продуктов реакции. Скорость реакции определяется при этом скоростями двух процессов:

- 1) процесса образования зародышей;
- 2) процесса их роста.

Топохимический распад протекает по-разному в отношении зависимости скорости реакции и количества вещества от времени при малом и постоянном числе зародышей или при большом их числе [4].

Примерами топохимического распада при малом числе зародышей могут служить распады азидов кальция, бария, свинца и гремучей ртути. Так, манометрические исследования распада азида кальция показали, что процесс его разложения можно разбить на три этапа:

- 1) индукционный период с очень малой и практически постоянной скоростью;
- 2) резкое увеличение скорости распада;
- 3) падение скорости.

Для гремучей ртути в диапазоне температур 100–115°C сначала наблюдается очень быстрое выделение газов, затем наступает индукционный период (скорость выделения газов мала, при этом кристалл становится коричневым). В конце индукционного периода кристалл гремучей ртути разламывается, причем большая часть осколков окрашена в желтый цвет. Окраска в основном поверхностная. По окончании индукционного периода реакция ускоряется. Это ускорение продолжается до тех пор, пока давление газа над поверхностью не доходит до 0,2–0,67 конечного его значения, после чего скорость реакции остается постоянной. В конце периода ускорения весь кристалл становится коричневым, хотя большая часть гремучей ртути еще не разложилась. На последнем этапе скорость реакции пропорциональна количеству неразложившегося вещества, т. е. выражается уравнением реакции первого порядка

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

где k — константа скорости реакции; t — время; a — начальная масса вещества; x — масса вещества, претерпевшая разложение к моменту времени t . При измельчении кристаллов гремучей ртути индукционный период сильно сокращается, и при достижении некоторого малого размера он практически отсутствует, в остальном ход разложения высокодисперсной гремучей ртути остается неизменным [4].

Такой же характер распада показывает α -азид свинца при условии применения мелких кристаллов. Ускорение наблюдается до тех пор, пока не распадется около половины вещества.

Кристаллы азида бария теряют кристаллизационную воду даже при комнатной температуре, образуя белую псевдоморфную массу. Дегидратированные кристаллы после индукционного периода разлагаются с измеримой скоростью при температурах чуть выше 95°C , причем зародыши, число которых растет со временем, видны под микроскопом с небольшим увеличением, и они возникают как на внешних, так и на внутренних поверхностях кристалла. Они имеют неправильную форму и сгруппированы на поверхности очагами. Общий ход разложения качественно тот же, что и для гремучей ртути, но давление паров (газов) на участке ускорения растет пропорционально шестой степени времени.

Случай большого количества зародышей и быстрого покрытия поверхности кристалла продуктами реакции наблюдается при разложении азидов свинца и серебра.

Характерным для топохимического процесса является наличие участка ускорения, на котором скорость возрастает со временем по степенному закону, обусловленному ростом трехмерных зародышей реакции. Однако для тринитрорезорцината свинца, хотя и наблюдается значительный период ускорения, но скорость при нем растет не по степенному закону, а по показательному ($dx/dt = Ae^{at}$). При нагреве ТНРС в вакууме до 120°C прежде всего теряется кристаллизационная вода, причем дегидратация не вызывает изменения формы и прозрачности кристаллов. При температурах выше 200°C кристаллизационная вода теряется очень быстро и кристаллы раскалываются на отдельные частицы. За дегидратацией следует термическое разложение, а если температура выше 225°C , то оно заканчивается взрывом.

В целом, подводя итоги, можно отметить, что химическая стойкость ИВВ достаточна для их практического применения. ИВВ являются одними из наиболее химически стойких взрывчатых веществ. Наименее стойким из ИВВ является тетразен, разложение которого начинается при температуре 60°C . Наибольшей стойкостью из ИВВ (в данном случае псевдо-ИВВ) обладает ТНРС, практически не разлагающийся до 200°C . Напомним, что и тетразен, и ТНРС являются псевдоинициирующими ВВ. Температура начала разложения гремучей ртути составляет $90\text{--}95^{\circ}\text{C}$, азид свинца около 110°C [5] (более подробно данная информация приведена в главе 2).

Методов определения химической стойкости ВВ очень много. Например, в настоящее время насчитываются уже десятки методов, но ни один из них нельзя считать вполне удовлетворительным, универсальным и бесспорным.

Для надежного определения химической стойкости ВВ вообще и ИВВ в частности необходимо знать кинетику его превращения на всем температурном диапазоне или, по крайней мере, на большей его части, и при этом в условиях, наиболее близких к имеющимся на практике. Это особенно относится к новым по химической структуре ИВВ (см. разделы 3.6, 3.9, 3.10). Зная скорость превращения как функцию времени, можно определить, какая часть вещества разложится за время хранения ИВВ, и установить, когда оно потеряет свои свойства, позволяющие выполнить его функциональное назначение. Существенно также, чтобы при хранении не были достигнуты такие большие скорости химического превращения, при которых взрыв может возникнуть по тепловому или цепному механизму [2].

Однако такое экспериментальное определение (с учетом низких температур) химической стойкости требует очень большого времени. Поэтому на практике обычно удовлетворяются быстрыми, но менее надежными пробами, характеризующими количественно, а зачастую только качественно начальную скорость химического превращения ИВВ.

Ввиду отсутствия единого надежного метода для ответственных случаев применяют не один, а несколько методов испытаний и по совокупности результатов делают выводы о химической стойкости ВВ (ИВВ).

Подавляющее большинство применяемых на практике, особенно при производстве и хранении, методов определения химической стойкости ВВ относится к *качественным или полуколичественным* и иногда даже к косвенным методам. Это объясняется их простотой, экономичностью и возможностью проведения в короткие сроки большого количества анализов. Эти методы позволяют оперативно следить за изменением качества ВВ в процессе хранения и контролировать технологический процесс производства ВВ (ИВВ), сравнивая химическую стойкость одного и того же вещества.

Проба на вспышку характеризуется наиболее высокой по сравнению с другими температурой нагрева ВВ и поэтому малой продолжительностью. Результаты этого испытания дают возможность судить о стойкости лишь в том случае, если температура вспышки или время ее задержки оказывается меньше, чем для чистого, заведомо стойкого вещества. Это доказывает, что испытываемый образец обладает пониженной стойкостью. Если же различия при определении температуры вспышки не наблюдаются, то это еще не значит, что стойкость испытуемого образца и стандартного вещества одинакова.

Проба взвешиванием осуществляется в самых разных вариантах, отличающихся главным образом температурой опыта. Она основана на периодическом взвешивании образца исследуемого ВВ (ИВВ), выдерживаемого в термостате при заданной температуре в открытом стаканчике или специальной колбе с капилляром (для исключения влияния летучести). Через определенные интервалы времени образец взвешивают и определяют потерю массы. Результаты испытаний выражаются кривой зависимости потери массы от времени $\Delta m = f(t)$,

на которой определяется время достижения прогрессивного распада вещества, которое и является его критерием стойкости.

К *количественным методам* определения химической стойкости относятся *манометрические методы*, которые применяются во всех странах мира, занимающихся производством и исследованием ВВ, и *дифференциально-термический и термогравиметрический анализы* (ДТА и ТГА).

Манометрическая проба в России осуществляется с измерительно-вычислительного комплекса ИВК «Вулкан». Сущность метода заключается в измерении давления газообразных продуктов распада при нагревании ВВ в замкнутом объеме при заданной температуре в течение определенного времени.

Сущность *дифференциально-термического метода* заключается в изучении физических и химических превращений, имеющих место в ВВ (ИВВ), по сопровождающим эти превращения тепловым эффектам. Этот метод связан с определением температур начала теплоэффектов. Поскольку площадь пика на кривой ДТА пропорциональна тепловому эффекту процесса, протекающему в неизотермическом режиме, то, зная закономерность $T = f(t)$ (t — время), можно рассчитать кинетические параметры процесса термораспада. Термический анализ широко используется для установления механизма и расчета кинетических констант.

При *термогравиметрическом анализе* определяется изменение массы образца при его нагреве. К изменению массы приводят такие процессы как испарение, сублимация, обезвоживание, разложение с выделением газообразных продуктов.

Возможны комплексные варианты термического анализа. Одним из них является дериватография — одновременное проведение термографического и термогравиметрического анализа (ТГА/ДТА).

К практическим задачам, которые могут быть решены с помощью дериватографии, относятся определение, классификация и количественная оценка ряда физико-химических и химических процессов, имеющих место при термировании вещества и сопровождающихся тепловыми эффектами, а в ряде случаев — и изменением массы образца. Метод позволяет определять теплоты и температуры фазовых переходов (плавления, сублимации, испарения), исследовать процессы рекристаллизации, десольватации и т. п.

Особый интерес представляет возможность определения кинетических параметров различных процессов на базе практических дериватограмм: энергии активации E_a , предэкспоненциального множителя A , порядка реакции n , константы ее скорости k , а также термических характеристик соединений различного типа — температуры начала разложения $T_{нр}$ и температуры начала интенсивного разложения $T_{нир}$.

Дериватография может быть использована и как экспресс-метод для оценки чистоты химических соединений, соответствия партии стандарту, идентификации индивидуальных веществ, наличия в них полиморфизма, оценки их термостабильности, исследования совместимости компонентов, определения интервала термической безопасности и др.

5.2. Физическая стойкость ИВВ

Физическая стойкость ИВВ характеризуется склонностью к физическим изменениям, самопроизвольным или происходящим под влиянием внешних причин. Природа и механизм этих изменений могут быть самыми различными.

Например, при хранении или применении ВВ их плотность может как уменьшаться (например, за счет перекристаллизации компонентов), так и увеличиваться. Отклонения от оптимальной плотности могут привести к ухудшению взрывчатых характеристик вплоть до полной потери детонационной способности.

Также при хранении в процессе старения кристаллов в них могут исчезать образовавшиеся при производстве искажения и внутренние напряжения, что может привести к изменению (уменьшению) плотности внутренних микроскопических дефектов — дислокаций. В то же время в ряде работ [6–8 и др.] был разработан так называемый дислокационный механизм распада ВВ при их ударном инициировании с небольшими давлениями. В рамках этого механизма показано, что высокая плотность дислокаций облегчает зажжение кристаллов ВВ.

Иницирующие вещества, в частности азиды тяжелых металлов, являясь хорошими полупроводниками, обладают также таким свойством, как фотопроводимость (изменение электропроводности вещества при поглощении электромагнитного излучения, такого как видимое, инфракрасное, ультрафиолетовое) [9]. В ряде зарубежных работ отмечалось, что фотопроводимость связана с чувствительностью к взрыву [9]. Если это так, то важную роль в физических свойствах ИВВ, обладающих фотопроводимостью, должна играть их оптическая плотность (способность ВВ поглощать оптическое излучение с последующим разложением). По сути, оптическая плотность определяет степень деградации ИВВ под действием видимого света. Степень поглощения оптического излучения веществом определяется с помощью спектрофотометров.

К физическим свойствам ИВВ можно отнести и их дисперсность. Это связано с тем, что от дисперсности ИВВ зависят многие другие свойства, такие как чувствительность к механическим воздействиям, скорость детонации и другие. В то же время известно, что в процессе хранения может происходить изменение дисперсного состава, который строго нормируется и его изменение допускается в достаточно небольших пределах.

К физическим свойствам ИВВ также относятся увлажняемость (иначе — гигроскопичность, т. е. способность материалов и веществ поглощать влагу из окружающей среды) и водостойчивость (способность веществ сохранять свое физическое состояние и прочность при увлажнении или изменении влажного режима).

5.3. Обеспечение безопасности при эксплуатации ИВВ

В соответствии с международной классификацией все взрывчатые вещества и изделия из них относятся к 1-му классу опасности. Вещества и изделия

1-го класса опасности подразделяются на пять подклассов, которые характеризуются:

1. опасностью взрыва в массе. Взрыв в массе практически мгновенно распространяется на весь перевозимый груз ВВ;
2. опасностью разбрасывания, но не создают опасность взрыва в массе;
3. опасностью загорания, незначительной опасностью взрыва и разбрасывания, но не создают опасность взрыва в массе;
4. не представляют значительной опасности. Воспламенение или взрыв не выходят за пределы упаковки;
5. опасностью взрыва в массе, но низкая чувствительность сводит до минимума вероятность их инициирования или перехода горения в детонацию при нормальных условиях перевозки.

Взрывчатые вещества и изделия из них 1-го класса по степени опасности при обращении, изготовлении, транспортировании подразделяются на тринадцать основных групп совместимости (из них к автомобильной перевозке допускается двенадцать, вещества с номерами ООН 0020, 0021, отнесенные к группе К, запрещены к перевозке). С точки зрения рассматриваемых в настоящем учебном пособии вопросов нас интересуют две группы:

- группа А — первичные (инициирующие) ВВ;
- группа В — изделия, содержащие первичные (инициирующие) ВВ, не имеющие 2 и более предохранителей.

Хотя в некоторых странах и допускается перевозка ИВВ под слоем воды или водного этилового спирта, в РФ ИВВ перевозятся только в изделиях, а не в чистом виде. Заряд ИВВ в капсюлях-детонаторах для безопасности обычно помещен в чашечку с шелковой сеткой, через которую осуществляется инициирование. Сетка предупреждает высыпание ИВВ и тем самым повышает безопасность средств инициирования при перевозке, хранении и применении. Кроме того, при несанкционированном срабатывании одного изделия тара препятствует распространению детонации на всю партию средств инициирования, что также повышает уровень безопасности перевозки.

Рассмотрим нормативно-правовые документы, которые регламентируют безопасное обращение с ИВВ. Одним из основных документов, устанавливающих требования в части безопасности к процессам изготовления, применения, хранения и транспортировки всех ВВ в Российской Федерации является Технический регламент (ТР) ТР ТС 028/2012 [10].

К сожалению, в подпункте б) статьи 1 данного документа указано, что его действие не распространяется на инициирующие ВВ и изделия на их основе. Кроме того, пунктом 2 статьи 1 из рассмотренного ТР исключены ВВ, относящиеся к оборонной продукции, и изделия, их включающие.

Эти ограничения подкреплены пунктом 2.4 [10], в котором указано, что не допускаются для применения ВВ с нижним пределом чувствительности к удару менее 100 мм и с чувствительностью к трению менее 200 МПа.

Вместе с тем, несмотря на исключения из [10] инициирующих веществ и изделий на их основе, в пункте 2.7 статьи 5 указываются необходимые требова-

ния к электродетонаторам и волноводам, обеспечить которые невозможно без анализа входящих в него ИВВ.

Анализ [10] показывает целесообразность распространения действия ряда статей этого документа, в частности статьи 5, на иницирующие ВВ промышленного назначения и изделия на их основе с необходимыми доработками и дополнениями. Например, существенное расширение требований к технологическому процессу, изложенных в п. 38 данной статьи, заключающееся лишь в исключении попадания в готовые ВВ и изделия посторонних предметов и бракованных ВВ.

Еще одним из основополагающих документов, обязательных к использованию при применении, хранении, и перевозке промышленных ВВ являются «Правила безопасности при взрывных работах» [11].

Этим документом в отдельную группу совместимости выделены изделия, содержащие иницирующие ВВ. В отличие от ранее рассмотренного ТР иницирующие ВВ и изделия на их основе не исключаются из этого документа и представлены в нем либо в общем контексте наряду с другими ВВ, либо анализируются отдельно в случае наличия каких-либо особенностей.

И наконец рассмотрим основы техники безопасности при работе с иницирующими взрывчатыми веществами в целом и с некоторыми ИВВ в частности. Несмотря на то, что каждое иницирующее ВВ имеет свои особенности, существуют общие требования безопасности при обращении с ними, поэтому их мы и рассмотрим в первую очередь.

Основным условием обеспечения безопасности на производствах различных видов иницирующих ВВ является строгое соблюдение технологического процесса, в частности:

- материального баланса, т. е. соотношения исходных компонентов;
- требуемой чистоты используемых материалов;
- режимов технологических операций (интенсивности перемешивания, расходов теплоносителей и хладагентов и т. п.).

Любые, даже самые незначительные отклонения от установленного технологического режима недопустимы. Следует учитывать, что внесение изменений в технологический процесс может привести к аварии на производстве ИВВ или отрицательно сказаться на качестве снаряженных средств иницирования и привести к авариям на местах их использования. Любые изменения, направленные на повышение производительности труда, улучшение качества выпускаемой продукции, снижение расхода исходных материалов, улучшение условий труда работающих на производстве и т. п. могут внедряться только при комплексном анализе их последствий.

Неотъемлемым условием эксплуатации производства являются периодические инструктажи, проводимые обычно раз в месяц, и прохождение персоналом медицинских обследований (раз в шесть месяцев). Проведению инструктажа со сдачей соответствующего экзамена должно предшествовать обучение персонала. Для каждой операции устанавливается определенный срок обучения.

Одним из главных условий безопасности и безаварийности является постоянный контроль исправности оборудования. Работа на неисправном оборудовании не разрешается. Все сведения о повреждениях технологического оборудования фиксируются в рабочем журнале. Ремонт оборудования производится специально обученным персоналом.

В зависимости от специфики производства для рабочих, непосредственно занятых на производстве ИВВ, устанавливается уменьшенная продолжительность рабочего времени.

Для некоторых широко применяющихся или применявшихся ИВВ существуют свои особенности обращения.

Особенности безопасного обращения с гремучей ртутью.

Влажная гремучая ртуть имеет более низкую чувствительность, чем сухая, и труднее взрывается при воспламенении, а при 30%-ной влажности детонации не происходит. Поэтому смешивание гремучей ртути с твердыми веществами производят во влажном (мокрое) состоянии. Сухие составы перемешивают с большой осторожностью, малыми порциями. Работа производится за перегородкой, с предохранительными очками, без подогрева составов. Растирание составов производят корковой пробкой на бумаге.

Гремучую ртуть можно перевозить только в виде готовых изделий с ограничением количества при обеспечении необходимой укупоркой.

При приготовлении сырой гремучей ртути рабочие и мастер должны быть в кислотостойкой спецодежде. Не следует касаться металлической и гремучей ртути руками без перчаток. До операции сушки гремучая ртуть должна быть во влажном состоянии или под водой. Пол в помещении промывают периодически поливая водой из шланга, далее эта вода стекает в баки для химического разложения. Горловины колб после слива гремучей ртути контролируются на наличие сколов и трещин.

При работе с сухой гремучей ртутью необходимо соблюдать исключительную осторожность. Спецодежда не должна иметь металлических предметов. Просыпанную ртуть немедленно удаляют влажной тканью. Мастерская, где происходит сушка гремучей ртути, должна быть оборудована приточно-вытяжной вентиляцией. В помещениях должна проводиться тщательная уборка со снятием покрытий пола. В погребах хранения нельзя проводить какие-либо работы, кроме приема и выдачи гремучей ртути. После работы в мастерских необходимо принять душ, прополоскать рот и почистить зубы.

Правила безопасного обращения с азидом свинца.

При обеспечении безопасности азидирования амида свинца следует учесть, что при повышении температуры свыше 250°C резко возрастает скорость реакции вследствие выделения тепла, что может привести к взрывчатому разложению. Поэтому процесс азидирования ведут при температуре 200–220°C, пропуская через азидный аппарат закись азота, предварительно подвергнутую сушке.

При получении закиси азота особое внимание следует обращать на температуру в реторте и ее регулирование. Повышение температуры выше допу-

стимой может привести к взрыву сосуда. В таких случаях необходимо исключить обогрев реторты и создать в системе вакуум.

Загоревшийся металлический амид свинца тушится только сухим песком или асбестом. Необходимо контролировать температуру в амидном аппарате, не допускать его перегрева. При загорании внутри аппарата его загрузочное отверстие закрывается асбестом или металлической пробкой. При работе с сухим азидом натрия органы дыхания должны быть защищены респиратором.

Азид свинца относится к числу особо токсичных веществ. Следует избегать вдыхания его пыли, так как она вызывает головную боль и расширение кровеносных сосудов. Глаза должны быть защищены предохранительными очками. В ряде стран не допускается содержание данного ИВВ в воздухе более $0,2 \text{ мг/м}^3$.

При производстве азидов свинца, кроме общих правил техники безопасности, рассмотренных ранее, необходимо учитывать следующее:

- азиды натрия и свинца являются ядовитыми веществами;
- азид свинца во влажном состоянии сохраняет взрывчатые свойства;
- при нарушении температурного режима осаждения и при изменении параметров перемешивания возможно образование кристаллов азидов свинца β -модификации, отличающейся меньшей термической стойкостью;
- при растворении и очистке азидов натрия, осаждении азидов свинца и разложении отходов производства может выделяться ядовитая и взрывоопасная азотистоводородная кислота;
- присутствие в азиде свинца минеральных примесей (песка, битого стекла и т. п.) повышает его чувствительность к трению (сенситизирует). Чистота применяющихся растворов, аппаратуры и всего рабочего места — необходимое условие безопасности;
- при приготовлении растворов для различных технологических операций использование горячей воды опасно вследствие возможности образования длинных игл азидов свинца, обладающих высокой чувствительностью;
- при приготовлении раствора азидов натрия нельзя пользоваться оборудованием (приспособлением), применявшимся для приготовления нитрата свинца;
- отходы азидов свинца необходимо хранить в салфетках, залитых водой, в специальной посуде и отправлять на подрывную площадку при переполнении;
- не допускается использовать механические операции (удары, давление, соскабливание и т. п.) при работе с азидом свинца;
- на трубопроводах и оборудовании не допускается использование деталей из меди, латуни и бронзы во избежание образования оксида меди.

Основные меры по технике безопасности при производстве стифниновой кислоты.

Все работы по производству стифниновой кислоты должны проводиться в кислотостойкой одежде. Работающие в мастерской должны иметь при себе противогазы для защиты от окислов азота. В помещении должны быть установлены емкости с раствором соды на случай ожогов.

Помещение для изготовления стифниновой кислоты должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Над нитратом, баком для разбавления и вакуум-фильтром устанавливаются местные отсосы.

Работающие с кислотами должны обязательно пользоваться защитными очками. При остановке вентиляции и при аварийном спуске реакционной массы персонал должен надеть противогазы.

При воспламенении стифниновой кислоты ее следует тушить водой, можно засыпать песком, накрыть асбестовым одеялом. Использовать пенное тушение не рекомендуется.

Не допускается попадание горючих веществ в нитромассу, так как это может вызвать воспламенение и пожар. Пожар также может возникнуть в результате попадания нитромассы на горючие (деревянные) части здания.

При приготовлении раствора стифната натрия нельзя пользоваться оборудованием и приспособлениями, использовавшимися ранее при приготовлении раствора азотнокислого свинца. Воды, содержащие стифнат натрия, подлежат сливу в специальное оборудование для разложения.

Безопасное обращение с ТНРС.

При производстве тринитрорезорцината свинца необходимо учитывать, что все операции производства являются опасными.

Пыль ТНРС ядовита, как и другие свинцовые соединения, что требует использования респираторов или влажных марлевых повязок. Просыпанный ТНРС должен быть немедленно убран тканью, хорошо смоченной водой.

При сливе маточного раствора ТНРС в используемых для этого резиновых шлангах возможно образование пробок продукта. Их механическое удаление недопустимо, кроме того, не допускается и снятие шланга со штуцеров бака осаждения. Пробку разрешается удалять только промывкой или пропариванием шланга.

Наблюдение за процессами осаждения, промывки и флегматизации только при включенном вакууме и мешалке следует вести только через систему зеркал.

При контроле готового продукта производится удаление сросшихся кристаллов.

Запрещается входить в кабины осаждения, флегматизации, фильтрации, сушки, ссыпки и сортировки во время работы аппаратов.

Работа с ТНРС требует исключительной осторожности. Ногти у работающих должны быть коротко обрезаны. Работающим запрещается носить металлические и стеклянные предметы. Запрещается механически воздействовать на ТНРС и удалять его из элементов оборудования и мест хранения. Необходимо заземление всех элементов оборудования. По возможности неметаллические поверхности должны снабжаться проводящими покрытиями.

Правила техники безопасности при работе с тетразеном.

Так же, как и при работе с другими иницирующими веществами, при обращении с тетразеном следует учитывать, что все операции производства являются взрывоопасными.

Чувствительность данного ИВВ к удару немного превышает этот показатель гремучей ртути, при этом чувствительность к трению существенно ниже.

Во влажном состоянии тетразен менее чувствителен к удару, чем сухой. Учитывая это, после окончания сушки, которая проводится при температуре 40–45°C, вещество помещается в специальные картонные коробки с крышками массой не более 300 г в каждой. Далее они хранятся в погребе, обвалованном с трех сторон и имеющим наружное освещение. Пол погреба должен быть выстлан линолеумом или листовой резиной. Коробки устанавливают в гнезда решетки, укрепленной на столе, покрытом клеенкой. Помещение для хранения должно иметь температуру не менее 16–20°C при относительной влажности воздуха не более 65%.

Вопросы к главе 5

1. Процессы, проходящие при медленном химическом превращении ИВВ.
2. Распад ИВВ по топохимическому механизму.
3. Наиболее и наименее химически стойкие ИВВ.
4. Методы определения химической стойкости.
5. Количественные методы определения химической стойкости ИВВ.
6. Дериватографический метод исследования ИВВ.
7. Класс инициирующих взрывчатых веществ с точки зрения проводимости.
8. Параметры физической стойкости.
9. Роль оптической плотности ИВВ.
10. К чему приводит снижение при хранении плотности в ИВВ микродефектов?
11. Роль дисперсности ИВВ как физического свойства.
12. Класс опасности ИВВ.
13. Группа совместимости ИВВ.
14. Нормативно-правовые документы, регламентирующие безопасное обращение с ИВВ.
15. Особенности безопасного обращения с гремучей ртутью.
16. Меры безопасности при работе с азидом свинца.
17. Меры безопасности при производстве ТНРС.
18. Особенности техники безопасности при работе с тетразеном.

Список литературы к главе 5

1. *Илюшин, М. А.* Промышленные взрывчатые вещества / М. А. Илюшин, Г. Г. Савенков, А. С. Мазур. — СПб. : Лань, 2018. — 200 с.
2. Взрывчатые вещества. Т. II. Основные свойства. Технология изготовления и переработки / под. ред. Л. В. Фомичевой. — Саров : РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2007. — 452 с.

3. *Соколов, Н. А.* Курс теории взрывчатых веществ. — М.; Л. : ОНТИ, 1937. — 383 с.
4. *Андреев, К. К.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. — М.; Л. : Госэнергоиздат, 1957. — 312 с.
5. *Долбенкин, И. Н.* Взрывчатые вещества промышленного изготовления: общие характеристики и способы применения / И. Н. Долбенкин, А. Л. Ипатов, Б. В. Иваницкий, А. В. Ишутин. — Домодедово : ВИПК МВД России, 2015. — 79 с.
6. *Armstrong, R. W.* Adiabatic heating at a dislocation pile-up avalanche / R. W. Armstrong, C. S. Coffey, W. L. Elban // *Acta Metallurgica*. — 1982. — Vol. 30, № 12. — P. 2111–2116.
7. *Coffey, C. S.* Plastic deformation, energy dissipation, and initiation of crystalline explosives / C. S. Coffey, J. Sharma // *Physical Review B — Condensed Matter and Materials Physics*. — 1999. — V. 60. — P. 9365–9371.
8. *Клименко, В. Ю.* Дислокационный механизм распада ВВ / В. Ю. Клименко, И. Ю. Козырева // Сб. трудов конференции «Ударные волны в конденсированных средах». — СПб., 23–26 ноября 2008. — С. 90–106.
9. *Кук, М. А.* Наука о промышленных взрывчатых веществах. — М. : Недра, 1980. — 453 с.
10. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 028/2012 «О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе» (принят решением Совета Евразийской экономической комиссии от 20 июля 2012 г. № 57).
11. Об утверждении федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Правила безопасности при взрывных работах»: приказ Ростехнадзора от 16 декабря 2013 г. № 605 (ред. от 30.11.2017).

ГЛАВА 6. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИКИ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА ИНИЦИИРУЮЩИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И СОСТАВОВ. ФИЗИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ ПРОВОДНИКА И ПОЛУПРОВОДНИКА

6.1. Предвзрывные явления в инициирующих ВВ

6.1.1. Общие замечания

Мы уже отмечали, что важнейшими отличием ИВВ от БВВ является их способность (даже в очень малых по массе и габаритах зарядах) к взрывчатому превращению в режиме детонации от незначительного внешнего механического или теплового воздействия. При этом инициирующие ВВ горят с большой скоростью уже при атмосферном давлении, и при повышении давления скорость горения резко возрастает. Именно этим обстоятельством объясняется невозможность стационарного горения большинства ИВВ при обычных условиях [1].

При действии начального импульса на взрывчатое вещество скорость возникающего при этом взрывчатого превращения прогрессивно возрастает и при соответствующих условиях через некоторое время (время индукции) достигает своего максимального (предельного) значения (скорости детонации). На рис. 1.5 мы приводили графики изменения скорости взрывчатого превращения (D) от времени (τ) при инициировании зарядов из бризантного ВВ и инициирующих ВВ (гремучей ртути и азиды свинца). Из графиков видно, что длины участков разгона детонации (время индукции) у БВВ и ИВВ совершенно разные: у ИВВ они намного короче.

На рисунке 6.1 приведен обобщенный график нарастания скорости взрывчатого превращения в инициирующем взрывчатом веществе [2].

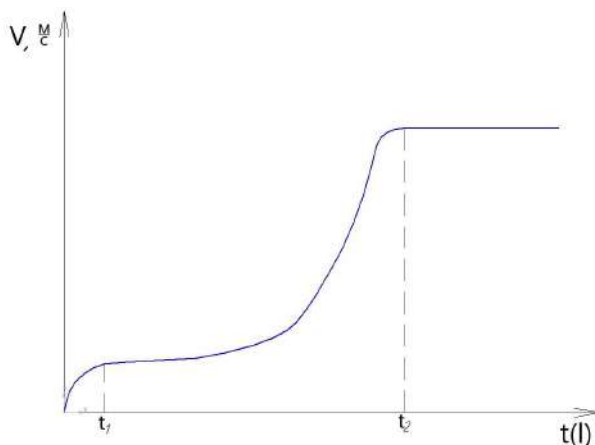


Рис. 6.1

Обобщенная кривая нарастания скорости взрывчатого превращения в ИВВ

Согласно графику мы можем выделить три неравных участка нарастания скорости: на первом участке с самой малой длительностью t_1 происходят некоторые первичные реакции в веществе, на втором (длительностью от t_1 до t_2) происходит процесс горения в той или иной форме, третий участок (длительностью t_3) — участок стационарной детонации.

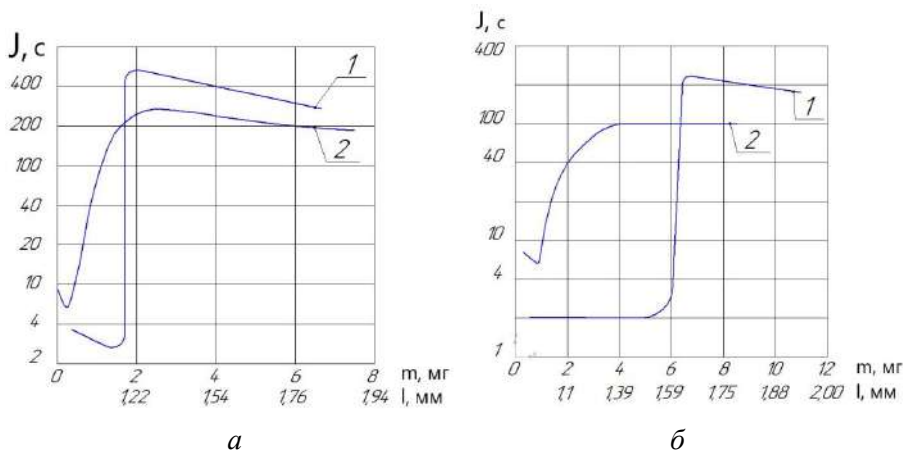


Рис. 6.2

Зависимость $\mathfrak{I}(m)$ для зарядов ГМТД:

a — $\varphi = 0,3$, давление 0,5 МПа (1), 5 МПа (2); b — $\varphi = 0,045$, давление 3 МПа (1), 30 МПа (2).

В работе [3] при исследовании перехода горения в детонацию на кривых зависимости удельного импульса взрывчатого превращения заряда (\mathfrak{I}) от его массы (m) из гексаметилентрипероксидамина (ГМТД) также выделены три участка (рис. 6.2). На первом (самом коротком) участке значение импульса мало и для высокопористых зарядов уменьшается, а для малопористых и монокристаллов не зависит от массы заряда. На втором участке наблюдается резкое увеличение \mathfrak{I} при незначительном изменении m . На третьем участке удельный импульс мало зависит от m , а его величина на один-два порядка превышает значение импульса на первом участке.

Возбуждение взрыва инициирующих взрывчатых веществ любыми источниками внешнего воздействия — одна из актуальных проблем физики взрыва. Связано это с тем, что если рассматривать возбуждение в них высших режимов взрывчатого превращения (низкоскоростную детонацию или стационарную детонацию) по любой из существующих теорий инициирования БВВ, то оказывается, что внешний инициирующий импульс для ИВВ либо чрезмерен, либо недостаточен. Так, например, механический удар с малой скоростью не приводит к существенному разогреву приповерхностного слоя (не более чем на несколько десятков градусов), в то время как температура вспышки этих веществ ~ 200 – 300°C . Тем не менее происходит возбуждение взрывчатого превращения в режиме детонации. Отметим, что аналогичная проблема есть и в теории возбуждения взрыва во вторичных ВВ [4]. В этой теории указанная про-

блема была изящно разрешена путем разработки механизма инициирования детонации из так называемых «горячих» точек [5].

Очевидно, что большую роль в инициировании ИВВ играют первичные реакции взрывного разложения ИВВ. Таким реакциям соответствует участок длительностью t_1 . Однако исследование начальных процессов связано, прежде всего, с большими экспериментальными трудностями. Такое положение привело к тому, что работ, посвященных исследованию первичных реакций в ИВВ при возбуждении в них взрывчатых превращений, не слишком много, а в тех работах, в которых рассматриваются указанные процессы, зачастую приводятся противоречивые данные.

Боуден и Иоффе в работе [6] утверждали, что ИВВ по характеру распространения взрывчатых превращений разделяются на два класса. В первый класс входят ТНРС и другие псевдоинициирующие ВВ, а также гремучая ртуть, фульминат натрия и некоторые другие похожие на вторичные ВВ. Взрыв развивается в них как ускоряющее горение, которое переходит в конечном итоге в детонацию.

Ко второму классу они отнесли азид свинца (и другие азиды: лития, кальция, таллия и серебра), а также фульминаты таллия, серебра, кадмия и меди. По их мнению, стадия горения в этих веществах отсутствует и непосредственно вблизи точки воспламенения начинается детонация с характерной для каждого вещества скоростью.

Аналогичной точки зрения придерживался и один из создателей теории горения бризантных ВВ в газовой фазе, известный советский специалист в области физики горения и взрыва А. Ф. Беляев [7]. Однако, такая классификация, хотя и подразделяет ИВВ на два класса (по отсутствию стадии горения) веществ, не совсем точна. А именно: стадия горения при развитии детонационных процессов характерна для всех инициирующих (и псевдоинициирующих) ВВ, но скорости горения для этих классов различаются на порядки, вследствие чего для ИВВ типа азид свинца стадия горения и разгонный участок детонации очень коротки. Для ИВВ типа гремучей ртути скорости горения существенно ниже (на порядок и более), соответственно длина разгонного участка детонации больше.

Позже в работе [8] А. Ф. Беляев уточнил, что классификация ИВВ на два указанных класса инициирующих веществ относится к понятию устойчивого (1-й класс) и неустойчивого (2-й класс) горения. Для ИВВ типа азид свинца устойчивое горение весьма быстро переходит в конвективное горение, а затем в детонацию.

Итак, можно констатировать, что стадия горения присутствует у всех инициирующих взрывчатых веществ. В этом случае возникает вопрос, что же приводит к возбуждению взрывчатого превращения в режиме горения инициирующих взрывчатых веществ?

Так, W. E. Garner полагал [6], что взрывчатое превращение в азиде свинца происходит в том случае, когда две соседние молекулы разлагаются одновременно (в пределах 10^{-13} с). Его вычисления были основаны на следующих соображениях.

Для азида свинца энергия активации термического разложения $E_a = 159$ кДж/моль, а теплота реакции $Q = 443$ кДж/моль. Энергия, выделяющаяся при разложении одной молекулы, равна $E_a + Q = 602$ кДж/моль. Этой энергии достаточно для того, чтобы активировать разложение трех-четырех соседних молекул $\text{PbN}_6 \left(\frac{Q + E_a}{E_a} \simeq 4 \right)$, то есть шести-восемью ионов N_3 . Однако число молекул,

непосредственно примыкающих к каждой молекуле PbN_6 , больше указанного, так что выделяющейся энергии (602 кДж) недостаточно для возникновения сферической волны реакции. Если одновременно разлагаются две соседние, то выделяющаяся энергия обеспечивает активацию пятнадцати окружающих ионов. W. E. Garner полагал, что этого достаточно для возникновения сферической волны реакции, которая непосредственно переходит в детонационную волну.

Две молекулы считаются разлагающимися одновременно, если они реагируют в течение 10^{-13} с, что соответствует периоду наименьшей частоты колебаний иона N_3 . Garner провел некоторые вычисления вероятности одновременного разложения двух и трех соседних молекул, пользуясь данными своих опытов по термическому разложению, и нашел, что причиной возникновения взрыва является именно одновременная реакция двух молекул.

Однако другие авторы, например Hawkes A. S. и Winkler C. A. [6], считали, что нет необходимости постулировать одновременное разложение двух молекул. А все явления, наблюдающиеся при взрыве азида свинца, можно объяснить на основе механизма саморазогрева.

В работе [9] К. К. Андреев, исходя из положения о цепном механизме развития взрывной реакции в инициирующих взрывчатых веществах, показал, что для возбуждения взрыва в ИВВ необходимо учитывать три фактора.

Он исходил из следующего. Основным условием возникновения энергетической цепи является превосходство энергии q частицы продукта реакции, являющейся материальным передатчиком цепи, над энергией активации E_a .

Энергия частицы q равна

$$q = \frac{Q + E_a}{n}, \quad (*)$$

где n — число частиц продуктов реакции. Если $\phi = q/E_a < 1$, то распространение энергетической цепи невозможно. Чем больше ϕ , тем больше вероятность продолжения и разветвления цепи. Таким образом, из соотношения (*) и вытекают три фактора, благоприятствующие развитию цепей:

- 1) большая теплота реакции;
- 2) малое число продуктов реакции;

3) малая энергия активации. Если сравнивать ИВВ и БВВ, то у ИВВ энергия активации значительно меньше энергии активации вторичных взрывчатых веществ, в то время как энергии q , полученные из (*), приблизительно одинаковы. В результате для ИВВ $\phi \geq 1$, а для БВВ $\phi < 1$. Следовательно (по К. К. Ан-

дрееву), легкость возникновения детонации в ИВВ естественным образом вытекает из их низкой энергии активации.

Выше мы уже отмечали, что начальные инициирующие импульсы (в частности, механические), приводящие к взрывчатому превращению в ИВВ, не слишком высоки, а в некоторых случаях и очень малы. Поэтому вряд ли здесь может идти речь о какой-либо тепловой теории возбуждения ВП. С большой долей вероятности речь может идти о каких-то специфических предвзрывных явлениях, происходящих в ИВВ после внешнего воздействия. В свое время Ф. А. Баум в своей докторской диссертации «Чувствительность взрывчатых веществ и ее зависимость от их молекулярной структуры» показал, что чувствительность взрывчатых веществ определяется степенью прочности молекулярных связей [10]. В отношении характеристики прочности ВВ разделяются на 2 группы: а) с электровалентной связью; б) с ковалентной и смешанной связью.

Для взрывчатых веществ с электровалентной связью, имеющих ионную кристаллическую решетку, чувствительность зависит от прочности связей кристаллической решетки, характеризующихся величиной энергии кристаллической решетки. Чем больше энергия кристаллической решетки, тем более устойчиво взрывчатое вещество, тем меньше его чувствительность. К этой группе, в частности, относятся азиды. В ряду PbN_6 , CdN_6 и BaN_6 энергия кристаллической решетки уменьшается от PbN_6 к BaN_6 , аналогично повышается их чувствительность к удару.

Для взрывчатых веществ с ковалентной и смешанной связью, не имеющих ионной кристаллической решетки, куда относятся нитропроизводные ароматического ряда, чувствительность зависит от рода и количества заместителей в бензольном ядре, так как она определяется полярностью и пространственным расположением заместителей по отношению друг к другу. Одноименно заряженные заместители отталкиваются друг от друга, уменьшая прочность молекулы, и, наоборот, разноименно заряженные притягиваются и увеличивают прочность молекулы. Например, если в молекулу, имеющую в бензольном ядре отрицательно заряженные нитрогруппы (NO_2^-), ввести положительно заряженную аминную группу (NH_2^+), то это приведет к получению соединения с меньшей чувствительностью, а если ввести отрицательно заряженную гидрофильную группу (OH^-), то получится соединение с повышенной чувствительностью. Ниже мы приведем модель, объясняющую высокую чувствительность ИВВ к механическим воздействиям, которая коррелирует с положениями, выдвинутыми в диссертации Ф. А. Баума.

6.1.2. Механизмы предвзрывных процессов в инициирующих ВВ при механических воздействиях малой интенсивности

Прежде, чем переходить к теме данного параграфа, сделаем некоторые вводные замечания.

Главный принцип современной химии как науки о превращениях молекул и веществ состоит в том, что химическая реакционная способность контроли-

руется оболочками реагирующих частиц [11]. Однако для реакций в твердых телах этот фундаментальный принцип нарушается: реакционная способность управляется уже не электронными оболочками, а физической структурой твердого тела, его молекулярной структурой и молекулярными движениями.

В то же время, согласно современным представлениям физики прочности и разрушения [12], приложение любой, даже самой малой внешней нагрузки возмущает межатомные и межмолекулярные связи и ослабляет их, что в конечном итоге облегчает разрыв этих связей.

Под действием сдвиговых и растягивающих напряжений, которые возникают внутри вещества, возникают отрицательные флуктуации плотности — дилатоны [12]. Дилатоны сжатия — положительные флуктуации плотности. Дилатон можно рассматривать как короткоживущий микродинамический флуктуационный дефект с линейным размером ℓ и длительностью жизни t_d , внутри которого межатомные связи растянуты (или сжаты) на величину $\varepsilon_d \gg a$ (a — межатомное расстояние). Дилатоны, взаимодействуя с веществом и окружающей средой в целом, благодаря пониженной плотности оказываются ловушками для фононов. Это приводит к тому, что они могут аккумулировать энергию внешнего воздействия. При этом происходит разогрев и тепловое расширение дилатонов до критической величины и их распад.

И наконец отметим, что все ИВВ являются кристаллическими порошкообразными веществами, обладающими слабой механической прочностью [2, 13]

Исходя из приведенных принципов химии и физики разрушения, а также невысокой прочности кристаллов ИВВ, можно представить следующее развитие предвзрывных процессов (имеется в виду любой режим взрывчатого превращения: от горения до детонации) при механическом воздействии. В зарядах ИВВ с учетом малых геометрических размеров зарядов под действием малых сжимающих нагрузок неизбежно возникают сдвиговые и растягивающие (в результате отражения от свободных поверхностей) напряжения. Это приводит к возникновению как положительных дилатонов сжатия, так и отрицательных дилатонов растяжения. В дилатонах происходит локальный разогрев до температуры T_d , что способствует их распаду и приводит к разрыву соседних молекул. Освобождающаяся при этом энергия в совокупности с уже имеющимся перепадом температур и вызывает самораспространяющееся взрывчатое превращение.

Для выяснения роли возникновения и распада дилатонов в предлагаемом механизме возбуждения взрывчатых превращений в ИВВ проведем некоторые оценки напряжений σ_{cr} , вызывающих распад дилатона в ИВВ и температур, возникающих в дилатоне при аккумулировании энергии из окружающей его среды. По аналогии с разрывом межатомных связей в инертных материалах примем, что напряжение σ_{cr} , определяется соотношением [12]

$$\sigma_{cr} = \frac{E}{\eta} \varepsilon_* \left(1 - \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_*} \right), \quad (6.1)$$

где E — модуль упругости первого рода (модуль Юнга); η — коэффициент перегрузки, учитывающий локальные концентраторы; ε_d — флуктуационная критическая деформация межмолекулярных связей в дилатоне; ε_* — предельная деформация межмолекулярной связи, при которой вещество теряет устойчивость и распадается.

Предельная деформация ε_* равна

$$\varepsilon_* = \left(\frac{\alpha U_0}{c_a} \right), \quad (6.2)$$

где α — коэффициент термического расширения объема; U_0 — энергия межмолекулярной связи; c_a — атомная теплоемкость.

Флуктуационную критическую деформацию межмолекулярных связей в дилатоне можно найти из соотношения [12]

$$\varepsilon_d = \frac{\alpha T}{3} \ln \left(\frac{t}{t_0} \right), \quad (6.3)$$

здесь T — температура вещества в момент приложения нагрузки; t — длительность действия нагрузки; $t_0 \sim 10^{-13}$ — постоянная порядка периода тепловых атомных колебаний.

Прирост локальной температуры ΔT_d в дилатоне можно оценить по соотношению, полученному нами после приведенных в [14] выражений:

$$\Delta T_d = \frac{\sigma}{\sigma_f} \cdot \frac{(\varepsilon_* - \varepsilon_d^0)}{\alpha_0 \cdot \varepsilon_*}, \quad (6.4)$$

где σ — действующая нагрузка; σ_f — предел прочности (в нашем случае — заряда) ИВВ; α_0 — коэффициент линейного термического расширения;

$\varepsilon_d^0 = \frac{\alpha k T}{c_a} \ln \left(\frac{t}{t_0} \right)$ — значение деформации при $\sigma \rightarrow 0$; k — постоянная Больцмана. Уравнение (6.4) показывает, что при увеличении прочности заряда ИВВ локальная температура дилатона растет при нагружении медленнее и вероятность возбуждения ВП уменьшается (что и наблюдается при перепрессовке заряда).

Проведем оценку σ_{cr} для азида свинца. Критическую деформацию ε_d разрыва межмолекулярных связей азида свинца оценим по соотношению (6.3). Примем $\alpha \approx 75 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ [15], $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 10^{-4}$ с. Подставляя данные значения в (6.3), получим $\varepsilon_d \approx 0,01$. Предельную деформацию межмолекулярной связи ε_* найдем по соотношению (6.2). Примем $U_0 \approx 15 \cdot 10^3$ Дж/моль, $c_a \approx 25$ Дж/(моль·град), в результате получим $\varepsilon_* \approx 0,045$. Модуль Юнга для

штатных ИВВ находится в диапазоне 10–20 ГПа (для азида свинца $E = 18$ ГПа) [16]. Коэффициент перегрузки в соответствии с [13] $\eta \sim 10\text{--}10^2$, примем $\eta \approx 10$.

Подставляя полученные значения оценочных деформационных параметров в соотношение (4.1), получим $\sigma_{cr} \approx 65$ МПа. В данном случае под σ_{cr} необходимо понимать либо растягивающие напряжения, которые возникают при интерференции волн на границе заряда с поверхностью (на которой находится заряд), либо сдвиговые напряжения, которые возникают при сжатии заряда ударным импульсом. Таким образом, исходя из полученной довольно грубой оценки, критическое напряжение инициирования находится в диапазоне 130–250 МПа, что уже вполне совпадает с экспериментальными данными для азид свинца.

Оценка прироста локальной температуры в дилатоне по соотношению (6.4) при $\alpha_0 \approx 75 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ показывает, что ΔT может достигать $\sim 10^3$ °С. Таким образом, незначительное механическое воздействие может привести к возникновению дилатона, который разогревается до значительных температур и распадается. При этом происходит разрыв межмолекулярных связей, что в итоге может привести к возбуждению взрывчатого превращения (ВП) в ИВВ. Можно полагать, что возбуждение ВП будет определяться максимальной концентрацией возникающих в очаге инициирования дилатонов n_{\max} . Очевидно, что для возбуждения ВП максимальная концентрация дилатонов должна быть больше некоторого критического значения $n_{\max} \geq n_{cr}$.

От каких же параметров процесса инициирования заряда зависит значение максимальной концентрации дилатонов? Выше мы уже говорили о влиянии прочности заряда на рост температуры дилатона. Рассмотрим другие факторы.

Для инициирования заряда ИВВ количество дилатонов с высокой температурой по совокупной площади должно быть не менее одного зерна ИВВ [17]. Тогда

$$n_{\max} \sim \frac{4}{k_1 \pi d^2}, \quad (6.5)$$

где $k_1 \geq 1$ — количество частиц (зерен) ИВВ, необходимых для возбуждения ВП в заряде; d — средний размер зерна.

По аналогии с генерацией электронно-возбужденных состояний в твердых телах атомами и молекулами [18] примем, что концентрация дилатонов при ударном нагружении определяется следующим выражением

$$n_{\max} \sim N \frac{4A}{k_2 d^2 t_{imp}}, \quad (6.6)$$

где N — выход генерации дилатонов; k_2 — количество всех частиц ИВВ в заряде; A — энергия удара; t_{imp} — длительность ударного импульса.

Из (6.5) и (6.6) получим, что выход (скорость) генерации дилатонов есть функция

$$N \sim \frac{1}{A} \cdot \frac{t_{imp}}{t_{Lt}}, \quad (6.7)$$

где $t_{Lt} \sim 10^{-9} - 10^{-10}$ с — время жизни дилатона [12]. Таким образом, мы получили, что чем меньше длительность ударного импульса, тем меньше скорость генерации дилатонов, а следовательно, выше вероятность возбуждения взрывчатого превращения в заряде ИВВ.

Рассмотренная модель предвзрывных процессов в ИВВ не исключает других механизмов развития в них взрывчатых превращений. Так, в работе [19] предложен не бесспорный механизм ударного инициирования азида свинца, при котором в заряде при ударе возникает электрическое поле с напряженностью E , вследствие чего в локальных участках кристаллов азида свинца — доменах сильного поля — возникает пробой, приводящий к инициированию заряда. Однако для реализации такого механизма необходимо, чтобы ИВВ относились к классу пьезоэлектриков, но доказательства такого утверждения в литературе отсутствуют. В то же время в некоторых работах азид свинца причисляют, например, к сегнетоэлектрикам [20].

6.2. Горение инициирующих ВВ и воспламенительных составов

6.2.1. Горение ИВВ

Иницирующие взрывчатые вещества традиционно относят к быстрогорящим ВВ [21], хотя ранее (в разделе 4.1.1) мы уже отмечали: инициирующие ВВ отличаются от других групп ВВ тем, что они горят по большей части неустойчиво, и при поджигании их горение очень быстро переходит в один из режимов детонации. При этом, как было отмечено, инициирующие ВВ горят с большой скоростью уже при атмосферном давлении, и при повышении давления скорость горения резко возрастает. Именно этим обстоятельством объясняется невозможность стационарного горения большинства ИВВ при обычных условиях [1]. Механизмы горения ИВВ изучены не в полной мере, что объясняется сложностью и необычностью процессов, протекающих при их горении [22]. Необходимо отметить, что речь везде идет о послойном горении, и ниже мы приведем примеры и оценки, когда скорость горения может достигать сотни метров в секунду и выше, но такое горение не является послойным.

Однако что же подразумевается под большой скоростью горения ИВВ? В достаточно ранних работах [7, 21] приводятся экспериментальные данные по скорости горения ИВВ как при атмосферном, так и при повышенном давлении. Эти результаты (при атмосферном давлении) в работе [7] оформлены, например, в виде таблицы 6.1 (нумерация таблицы наша), а в работе [21] — в виде графиков, на которых приведены зависимости скорости горения пикрата калия и гремучей ртути от давления (указанные графики приведены нами на рис. 6.3). Ряд результатов для некоторых ИВВ, зависимости скорости горения от давления, значения которых ниже, чем в [21], приведены в [7] также в виде графиков.

Из таблицы 6.1 и кривых на рисунке 6.3 следует, что скорости горения некоторых ИВВ не превосходят нескольких десятков сантиметров в секунду, что всего лишь на порядок превосходит скорость горения большинства бризантных взрывчатых веществ [5].

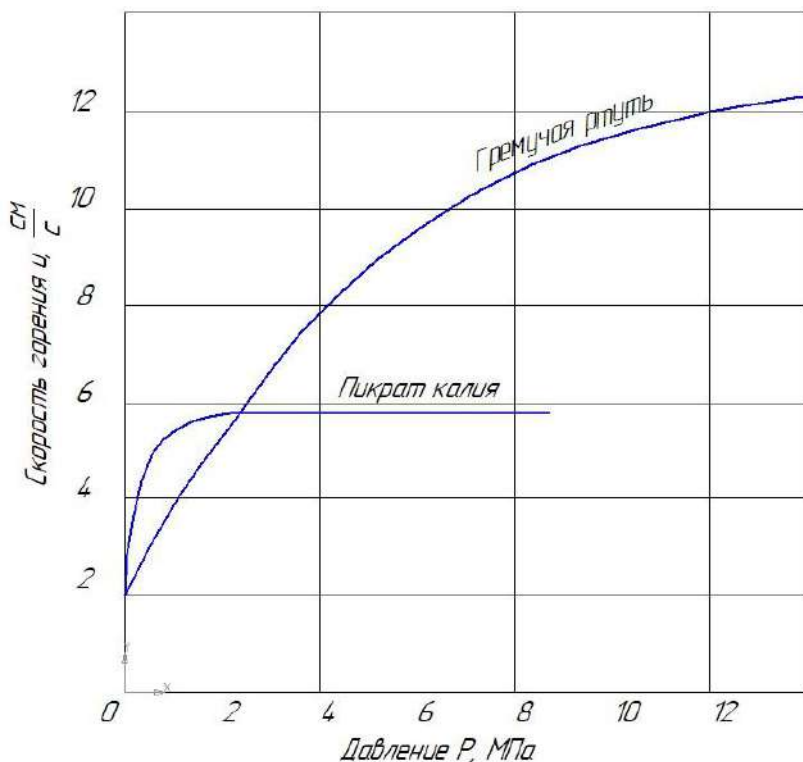


Рис. 6.3

Зависимости скорости горения от давления

Таблица 6.1

Нормальные скорости горения некоторых инициирующих взрывчатых веществ

№	Инициирующее ВВ	Измеренная плотность, г/см ³	Скорость горения, см/с
1	Гремучая ртуть	3,80	1,55
2	Тринитротриазидобензол	1,70	0,65
3	Диазодинитрофенол	1,45	2,15
4	Пикрат калия	1,83	1,5
5	Перекись трициклоацетона	1,22	0,95
6	Смесь 40% ТНРС + 60% талька	—	14,5
7	Смесь 60% гремучей ртути + 40% талька	—	0,55

В работе [22] определена скорость горения для ТНРС, которая оказалась не зависящей от давления, ее значение $u_f \approx 30\text{--}35$ см/с.

В то же время в работе [23] приведенные данные по скорости горения ТНРС при атмосферном давлении дают значения $u_f \approx 40\text{--}50$ см/с. В этой же работе указывается, что гипотетическая скорость горения азида свинца (заниженная оценка) ~ 50 см/с, а предельные скорости горения для любых ИВВ при атмосферном давлении равны 50–100 см/с.

Ниже будут приведены значения скорости горения для перспективных ИВВ, которые в 1,5 раза и выше превосходят указанный диапазон скоростей. В принципе, цитируемая статья [23] основана исключительно на предположениях, и поэтому результаты носят только оценочный характер. Тем не менее, в ней выражено здравое предположение о том, что скорость горения ИВВ должна иметь характер, близкий к взрывному горению вторичных ВВ в условиях детонационной волны.

В работе [3] приведены результаты исследований по определению скорости горения гексаметилентрипероксиддиамина (ГМТД). Скорость горения при атмосферном давлении ГПМТД — 1 см/с, при давлении 10 МПа — 50–300 см/с (в зависимости от пористости). В работе [24] приведены данные по скорости горения тетразола. Измеренные значения скорости в указанной работе для тетразола даже при давлении 10 МПа оказались не выше 4 см/с, аналогичные результаты для тетразола получены и в работе [25]. Более высокой скоростью горения обладает хлортетразол ~ 10 см/с. Однако хлортетразолу присуща интересная особенность — в области давлений 1–9 МПа прессованные заряды не способны поддерживать самостоятельное горение.

Большой экспериментальный материал по горению ИВВ приведен в работе [22]. В работе изучались соли взрывчатых кислот, таких как пикриновая и стифниновая, а также соли, обладающие значительно меньшей теплотой взрывчатого превращения: ди- и моонитрофеноляты, моонитрорезорцинаты и в том числе соли орто- и паранитрофенолов. В этой работе исследованные ИВВ подразделяются в зависимости от полученного закона горения $u_f = f(p)$ на пять групп.

К первой группе [26] отнесены пикраты магния, цинка, ртути, средний стифнат калия и азид бария, имеющие распространенную зависимость скорости горения от давления $u_f = A + Bp^v$. Самым медленно горящим веществом этой группы является пикрат ртути. Скорость горения его при атмосферном давлении составляет 0,04 см/с, и при увеличении давления до 30 МПа она увеличивается до 1,9 см/с. Средний (двузамещенный) стифнат калия горит быстрее всех в этой группе. Его устойчивое горение начинается при давлении 0,25–0,3 МПа со скоростью 3 см/с, а при давлении 35 МПа скорость его горения составляет 11 см/с. Рост его скорости горения с давлением подчиняется закону $u_f = 1,7 + 1,1p^{0,4}$.

Во вторую группу авторы внесли пикраты двух- и трехвалентного железа, динитрофенолят лития, *o*-нитрофенолят свинца, кислый 2-нитрорезорцинат калия и тринитробензоат калия. Зависимость скорости их горения от давления имеет площадку на кривой $u_f = f(p)$.

Скорость горения пикратов железа сначала растет с ростом давления, а затем наступает замедление роста скорости: в диапазоне 19–30 МПа для пикра-

та трехвалентного железа и 18–33 МПа для пикрата двухвалентного железа скорость горения остается постоянной и равной 3 и 2,7 см/с соответственно. Дальнейшее повышение давления вызывает новый рост скорости горения.

У тринитробензоата калия и динитрофенолята лития площадки на кривой $u_f = f(p)$ наблюдаются в интервале давлений 3–8 МПа и 1,2–7,0 МПа соответственно.

Скорость горения веществ третьей группы: пикрата и динитрофенолята свинца, кислого стифната калия и ТНРС в широком диапазоне давлений остается постоянной.

Характерной особенностью веществ четвертой и пятой групп является наличие максимума и минимума на кривой $u_f = f(p)$.

Для веществ четвертой группы — пикратов калия, натрия, серебра, рубидия, цезия, динитрофенолята и *o*-нитрофенолята калия — максимум расположен при сравнительно низком (0,15–1,0 МПа) давлении. У веществ пятой группы — пикратов лития, бериллия и бария — при высоком (7,0–10,0 МПа) давлении.

Из всех изученных в работах [22, 26] солей наибольшую скорость горения имеют стифнат свинца (ТНРС) и пикрат свинца, что, по мнению авторов, связано с высоким каталитическим влиянием свинца, введенного в молекулу, на скорость химических реакций, ведущих горение. Такие реакции могут быть и не лимитирующими, особенно если речь идет о вторичных реакциях — реакциях окисления, поставляющих основное тепло. Исходя из данного положения, авторы [22, 26] составили ряд, характеризующий активность металла как катализатора горения. Полученный ими ряд не соответствует представлениям об активности катализаторов, используемых для ускорения различных реакций, поскольку при горении катализатор находится совершенно в необычных условиях и участвует, по-видимому, в основном в реакциях окисления органических продуктов кислородсодержащими соединения азота. В построенном ряду свинец и бериллий занимают первое место, а магний и ртуть — последнее. По-видимому, именно слабым каталитическим влиянием ртути на процессы тепловыделения объясняется возможность стационарного горения фульмината ртути в отличие от некоторых других солей гремучей кислоты, детонирующих при поджигании [27] (в действительности имеющих очень короткий период индукции ($\sim 10^{-7}$ с)).

На скорость горения инициирующих ВВ оказывает также влияние не только сам катион, но и положение его в молекуле.

Для ИВВ четвертой и пятой групп (имеющих экстремумы на кривой $u_f = f(p)$) характерной особенностью является способность плавиться и ожигаться при температурах, близких к температуре вспышки. При оплавлении может происходить слипание горящих частиц и формирование сплошного слоя с меньшей суммарной поверхностью горения.

Другим возможным объяснением уменьшения скорости горения с ростом давления может быть ингибирующее действие некоторых соединений, образующихся при горении [28]. Однако такое объяснение выглядит логичным только

в том случае, если ингибирующие вещества появляются в реакционной зоне при повышении давления.

Еще одна из вероятных причин падения скорости горения с ростом давления может заключаться в том, что при горении происходит интенсивное растрескивание вещества в прогретом слое, в частности под действием теплового удара [22]. Частички вещества уносятся от конденсированной фазы, причем горение не проникает в появляющиеся микротрещины, так как давление мало. Повышение давления, с одной стороны, способствует проникновению горения в образующиеся трещины: происходит рост скорости горения. В то же время действие диспергирования [29] равносильно уменьшению эффективной теплоты реакции в к-фазе, а также увеличению константы скорости реакции или температуропроводности. Если, начиная с некоторого давления, теплотери за счет уноса непрореагировавшего вещества начнут преобладать над всеми остальными факторами, причем тепловой поток из газов не будет компенсировать тепло, которое уносится с диспергированными частицами, то скорость горения будет уменьшаться с давлением.

Большинство авторов цитируемых работ пришли к мнению о том, что ведущая стадия горения инициирующих ВВ происходит в к-фазе [24, 29–31]. Исключение составляет лишь горение тетразола, хлортетразола и энергетических соединений на основе 1,5-диаминотетразола (DAT) (соли с хлорной кислотой $\text{DAT} \cdot \text{HClO}_4$) и координационных соединений (КС) с перхлоратами Ni(II), Co(II), Cd, и Zn [32]. Скорости горения КС при больших давлениях очень высоки. Так, скорость горения $[\text{Cu}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ при давлении 34 МПа имеет рекордное значение 1670 мм/с. По-видимому, это максимальная измеренная скорость послойного горения на данный момент [32]. Отметим, что координационные соединения DAT с перхлоратами металлов интенсивно изучаются в качестве перспективных ИВВ с целью замены азидов свинца, о чем мы говорили выше.

В случае горения в конденсированной фазе выражение для скорости горения имеет вид [31]

$$u_{jk} = \frac{1}{c_p(T_s - T_0) + L} \sqrt{2\lambda_c Q \rho_c \left(\frac{RT_s^2}{E} \right) B \exp\left(-\frac{E}{RT_s} \right)}, \quad (6.8)$$

где c_p — удельная теплоемкость конденсированного вещества; T_s — температура поверхности горения; L — теплота плавления ИВВ; λ_c — коэффициент теплопроводности конденсированной фазы; Q — теплота ведущей реакции; ρ_c — плотность конденсированной фазы; R — универсальная газовая постоянная; E — энергия активации ведущей реакции; B — предэкспоненциальный множитель. При протекании ведущей реакции в к-фазе температура поверхности T_s равна температуре кипения T_b .

Глубина разложения энергетического материала в конденсированной фазе при горении, согласно к-фазной модели, определяется отношением тепла, необходимого на прогрев до температуры поверхности с учетом тепла затрат на

плавление и/или модификационные переходы, и теплового эффекта реакции разложения [33]:

$$\eta = \frac{c_p(T_s - T_0 + L_m / c_p)}{Q}. \quad (6.9)$$

Оставшееся неразложившееся вещество диспергируется в газовую фазу оттекающими газообразными продуктами разложения и продолжает разлагаться/испаряться там, не оказывая существенного влияния на скорость горения.

Наконец, оценим скорость горения ИВВ, относительно которых в работах [6–8] и других было заявлено, что участок горения у них отсутствует и их взрывчатое превращение происходит в форме детонации. Однако если принять, что при инициировании таких ИВВ происходит образование горячих точек (ГТ) (как и в случае БВВ), а за размер ГТ принять размер зерен ИВВ (10–50 мкм), то при времени индукции $\sim 10^{-7}$ с, скорость выгорания одного зерна будет превосходить диапазон скоростей 100–500 м/с. Таким образом, высказанное в работе [23] предположение о том, что скорость горения ИВВ должна иметь характер, близкий к взрывному горению, может являться вполне обоснованным. Естественно, что в данном случае мы не можем говорить о режиме послыонного горения. Вопрос, за счет чего может быть обеспечена такая высокая скорость, остается открытым.

В целом анализ работ, посвященных горению инициирующих взрывчатых веществ, показывает, что механизмы процессов происходящих при их горении многообразны и сложны, скорости горения ИВВ зависят от многих факторов (физических, химических и других), в том числе и от химического строения их соединений [30].

6.2.2. Горение ударно-воспламенительных составов

Мы отмечали в разделе 3.7, что ударно-воспламенительные составы, применяемые в средствах инициирования, в общем случае состоят из пиротехнического состава и инициирующего или псевдоинициирующего взрывчатого вещества (ПВВ). В этом смысле ударно-воспламенительные составы являются смесевыми композициями, состоящими из быстрогорящих взрывчатых веществ и относительно медленно горящих пиротехнических смесей (составов) (ПС).

Известно [31], что процесс горения пиротехнических составов чрезвычайно сложен уже сам по себе. Поэтому добавка ИВВ или ПВВ только усложняет данный процесс и затрудняет его экспериментально-теоретическое изучение.

Поскольку большинство штатных ИВВ, входящих в УВС, имеют, как правило, отрицательный кислородный баланс и относительно низкую теплоту взрывчатого превращения, то введение ИВВ в пиротехнические смеси приводит к увеличению их скорости горения, и при некотором соотношении между ИВВ и ПС скорость горения УВС должна быть близка к скорости горения ИВВ. В разделе 3.7 приведены рецептуры УВС, из которых следует, что в некоторых составах содержание ПВВ (ТНРС + тетразен) превышает 50%.

Однако можно было бы ожидать, что при смешении ИВВ с отрицательным кислородным балансом с составом, имеющим в своей основе большое количество окислителя, скорость горения превысит скорость горения индивидуального ИВВ.

В работе [7] приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что смесь пикрата калия с перхлоратом калия при высоких давлениях горит значительно быстрее чистого пикрата калия. А при давлениях выше 2–2,5 МПа и вплоть до наибольших использованных давлений (12,5 МПа) скорость горения пикрата калия и перхлората калия равна сумме скоростей горения чистого пикрата калия и смеси пикриновой кислоты и перхлората калия.

В работе [34] приведены данные о горении смеси динитрофенолята свинца (ДНФ — Рb) с отрицательным кислородным балансом (–47) и высокой скоростью горения с окислителем (перхлорат калия) со средним размером частиц 65 мкм. Средний размер частиц ДНФ — Рb меньше 10 мкм. ДНФ — Рb и перхлорат калия были тщательно перемешаны между собой.

Введение в ДНФ — Рb 50% перхлората калия, что соответствует почти стехиометрическому соотношению, практически не сказалось ни на величине скорости горения, ни на характере зависимости $u_f = f(p)$. Единственное, на чем сказалось введение окислителя, — на начальном давлении, при котором начинает гореть ДНФ — Рb. Чистый динитрофенолят свинца начинает гореть при давлении 3,7 МПа, а его смесь с перхлоратом KClO_4 горит уже при атмосферном давлении со скоростью 1,2 см/с. При давлении выше 5 МПа кривые совпадают. Шестьдесят процентов KClO_4 оказали аналогичное действие. Тем не менее, хотя добавки перхлората калия и не влияли на скорость горения, они резко изменяли свечение в газовой зоне. При горении чистого ДНФ — Рb пламя было темно-красным и выделялось большое количество сажи, перхлоратные смеси горели ослепительным пламенем при практически полном отсутствии сажи. Другими словами, оказалось, что перхлорат калия, сильно влияя на газофазные реакции, практически не влияет на зону, ведущую горение и определяющую скорость.

Аналогичные результаты были получены при горении смеси, состоящей из 50% ДНФ — Рb и 50% хлористого калия (размер частиц тот же, что и у перхлората). Таким образом, изменение процентного содержания добавки и ее природа не сказываются на величине скорости горения быстрогорящего вещества.

Для того чтобы объяснить такое необычное поведение добавки, необходимо сделать предположение, что горение распространяется только по быстрогорящему веществу, находящемуся между частицами добавки, которые служат как бы стенками капилляров. В этом случае добавка окажет влияние на скорость горения, когда размер «пор» между ее кристаллами приблизится к критическому диаметру горения d_{cr}^f и станет меньше его. Оценить размер «пор» между сферическими частицами добавки при условии, что частицы ИВВ по размеру много меньше размеров добавки, можно из выражения [35]

$$d_p = \frac{2(1-\delta)d_0}{3\delta},$$

где d_p — диаметр поры; d_0 — размер частиц добавки; $\delta = \frac{\rho_{mix}a_0}{\gamma_0}$ — относительная плотность добавки в заряде (относительная плотность заряда, если бы поры между частицами добавки были бы пустыми); ρ_{mix} — плотность смесового заряда; γ_0 — удельный вес добавки; a_0 — массовая доля добавки в смеси.

Для оценки критического диаметра горения d_{cr}^f , который сравним с размером «пор» между частицами добавки, можно воспользоваться приближенным выражением, полученным Я. Б. Зельдовичем [36]:

$$d_{cr}^f = \frac{2a_T}{u_f} \sqrt{\frac{8E}{RT_f}},$$

где a_T — коэффициент температуропроводности; T_f — температура горения.

Скорости горения смеси и чистого ВВ будут близки, когда отношение

$K = \frac{d_p}{d_{cr}^f}$ будет больше единицы, т. е. если

$$K = \frac{(1-\delta)d_0u_f}{3\delta\rho_{mix}a_0a_T} \sqrt{\frac{RT_f}{8E}} > 1. \quad (6.10)$$

Из выражения (6.10) следует, что чем меньше размер частиц добавки, тем при меньшем ее содержании она будет уменьшать скорость горения ИВВ, и наоборот.

И в заключение отметим, что ударный воспламенительный состав должен обеспечивать стабильность баллистических характеристик выстрела. Для этого необходимо обеспечить надежность воспламенения метательного заряда, оптимальный режим горения и максимальную полноту его сгорания. При срабатывании ударного состава возникает форс пламени, состоящий из горячих газообразных продуктов сгорания состава с включениями (при наличии) горячих твердых частиц сенсibilизатора. Газовая составляющая пламени позволяет охватить максимальную площадь метательного заряда, горячие твердые частицы увеличивают надежность воспламенения заряда, которая также зависит и от температуры газовой среды. Как правило, в современных ударных составах действуют в равных соотношениях обе составляющие воспламенения метательного заряда.

6.2.3. Особенности горения замедлительных составов

Горение пиротехнических составов (ПС) (иначе — пиротехнических смесей), к которым и относятся замедлительные составы, имеет ряд особенностей.

Во-первых, фронт горения ПС в реальных условиях имеет не плоскую, а выпуклую форму, так как выделяющаяся в реакции горения энергия расходует-ся не только на прогрев новых порций состава, но и на разогрев металла кол-

пачка (гильзы). В случае бумажной оболочки фронт горения плоский. Если бумажная оболочка изнутри оклеена алюминиевой фольгой, фронт горения волнистый, так как на границе происходит опережающий прогрев замедлительного состава.

Во-вторых, при недостаточном удельном давлении прессования наблюдаются броски скорости горения и давления газов в зоне горения. Например, при исследовании горения состава FC50Cc50 , запрессованного при давлении ~ 30 МПа, обнаружено колебание скорости горения и величины горения по длине горящего состава (рис. 6.4).

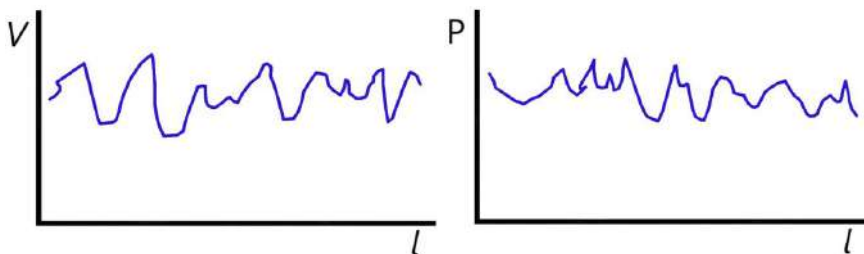


Рис. 6.4

Колебания скорости горения состава и давления по длине оболочки

Эксперимент заключался в том, что через фиксированные интервалы времени после начала горения сбрасывали колпачки в горячий азот, резким охлаждением останавливая горение. Распилив охлажденный столбик шлака вдоль оси, удалось обнаружить слоистое строение шлака со щелями от 0,1 до 0,4 мм. При малой плотности состава пары и кислород, который образуется при разложении окислителя, проходят от сгоревшей части в несгоревшую часть, прогревают пограничный слой и подготавливают его к горению. Хотя шлак находится в жидком состоянии, вследствие высокой плотности он занимает меньший объем по сравнению с объемом сгоревшего состава. За счет поверхностного натяжения жидкая часть шлака отрывается от несгоревшей части состава. При этом резко падает давление, горение в какой-то момент прекращается. Энергия к несгоревшей части передается от шлака путем лучевого переноса и переноса парами. На какую-то глубину несгоревшая часть прогревается, на поверхности достигает температуры воспламенения, и состав снова загорается, но может и не загореться. У некоторых плохо запрессованных ПС действительно наблюдаются случаи затухания горения именно по этой причине. То есть составы необходимо прессовать при высоких значениях давления.

В-третьих, (см. выше) для большинства пиротехнических смесей оптимальное значение давления прессования 200 МПа. Так, например, на рисунке 6.5 представлен типичный график зависимости относительной плотности $\rho_{\text{отн}} = f(p_{\text{уд}})$. Как следует из графика, заметного выигрыша в увеличении плотности при дальнейшем увеличении удельного давления прессования не наблюдается.

В-четвертых, точность времени горения состава зависит от соотношения компонентов. Так, стандартные образцы состава Pb_3O_4 и Si при дисперсности

10 мкм и 15 мкм соответственно при давлении прессования 40 МПа показывают максимальную скорость горения при соотношении 90/10, а минимальный разброс времени горения — при соотношении 80/20. При содержании $Si > 60\%$ составы вообще не горят.

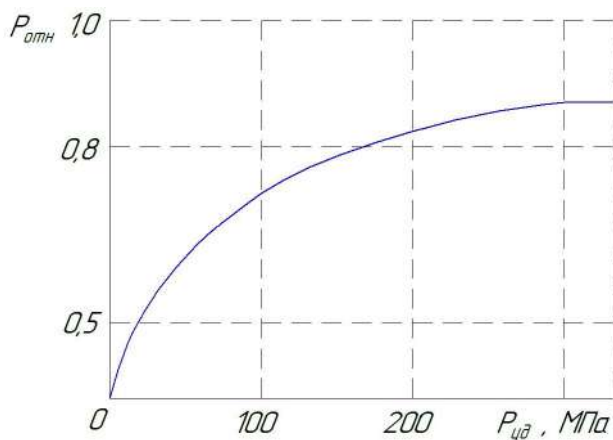


Рис. 6.5

Зависимость относительной плотности состава от удельного давления прессования

В-пятых, установлено, что минимальный разброс времени горения наблюдается при высоте запрессовки 2,5–3,5, то есть при соотношении высоты к диаметру, близком к единице.

При высоте менее 2,5 мм состав не распределяется равномерно под пуансоном, а при высоте более 3,5 мм нет равномерной плотности по высоте. Поэтому при запрессовке высоких столбиков рекомендуется за один раз прессовать не более 0,4 г состава, а торец пуансона делать фигурным, как показано на рисунке 6.6.

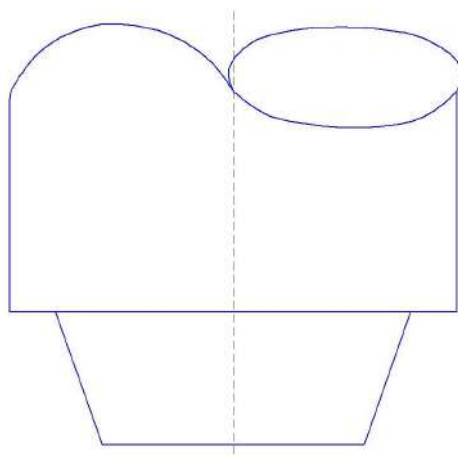


Рис. 6.6

Конфигурация торцевой части пуансона для прессования многопорционных пиротехнических зарядов

В-шестых, давление газов, образующихся при горении, возрастает с увеличением высоты столбика ЗС, так как в реальных изделиях горение происходит в замкнутом объеме.

На рисунке 6.7 приведена зависимость давления газов от длины оболочки в реальных КДЗД при срабатывании электровоспламенительного узла с замедлительным составом ФС50Сс50.

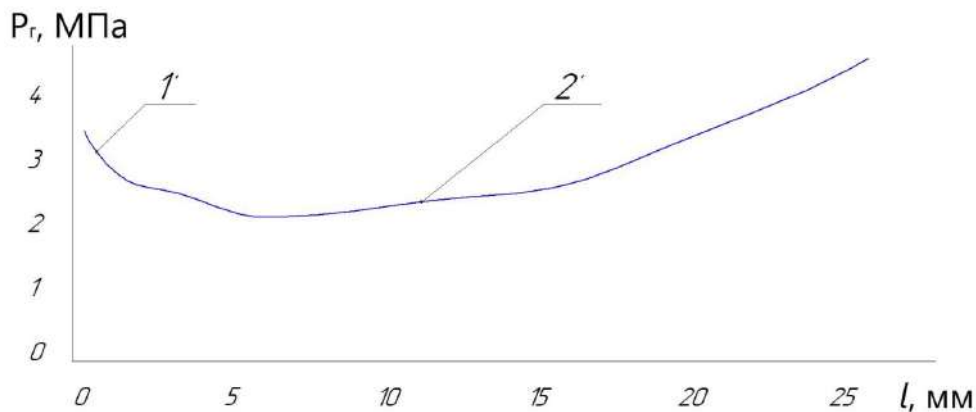


Рис. 6.7

Зависимость давления газов от высоты столбика ЗС:

1 — давление газов от горения воспламенительной головки; 2 — добавленное давление от замедлительного состава.

Таким образом, на воспламенение и горение замедлительного состава влияют следующие факторы:

- мощность и тип воспламенительной головки;
- первоначальный объем перед замедлительным составом;
- рецептура замедлительного состава;
- материал оболочки, в которую запрессован замедлительный состав;
- толщина стенки оболочки;
- плотность запрессовки состава;
- изменения, происходящие в составе при хранении;
- другие факторы.

6.3. Детонация инициирующих взрывчатых веществ

Детонация — самоподдерживающийся процесс экзотермического химического превращения вещества с выделением энергии, проходящий в узкой зоне химической реакции (фронте детонации) постоянной ширины и распространяющийся по ВВ с максимально возможной для данного вещества сверхзвуковой скоростью [5]. Расширяющееся в зоне энергосвободного вещества играет роль поршня, толкающего перед собой волну сжатия. Рассмотрим данные положения подробнее.

Физическая модель фронта детонации с обоснованием связи между условиями протекания реакции и скоростью детонации была создана в 1940-е гг. в исследованиях Я. Б. Зельдовича [37], фон Неймана [38] и Деринга [39]. Данная теория названа в честь своих создателей и известна как модель ЗНД. Часто ее также называют классической теорией, а детонационные процессы, описываемые с ее помощью, — «идеальной» детонацией.

Согласно модели детонации ЗНД детонационное превращение ВВ осуществляется под действием ударной волны, возбуждающей в заряде ВВ экзотермическую реакцию, энергия которой идет на поддержание процесса (рис. 6.8). Предполагается, что детонационная волна состоит из распространяющейся по взрывчатому веществу одномерной ударной волны (точка F), за которой следует зона реакции, оканчивающаяся плоскостью Жуге (точка J), где сумма массовой скорости и скорости звука равна скорости детонации. Данное условие, называемое условием Жуге, выполняется в точке касания в плоскости $p-v$ прямой Михельсона, выходящей из начального состояния (точка O), и адиабаты Гюгонио продуктов взрыва. Вследствие законов сохранения массы последовательность состояний, реализующихся в зоне реакции, представляет собой прямую линию (FJ) на рисунке 6.8а. Конкретная структура зоны реакции определяется кинетикой разложения ВВ и не может быть определена из гидродинамического рассмотрения. Однако, как показывают многочисленные экспериментальные данные и теоретические исследования, детонация реальных зарядов ВВ не является идеальной и одномерная структура детонационной волны, соответствующая модели ЗНД, почти никогда не реализуется [5, 40]. Экспериментальные методы с достаточно высоким пространственным и временным разрешением всегда показывают, что детонационный фронт искривлен. Кроме того, в зоне за передним ударным фронтом фиксируются сильные двумерные или трехмерные неоднородности — поперечные волны с вторичными ударными и детонационными скачками.

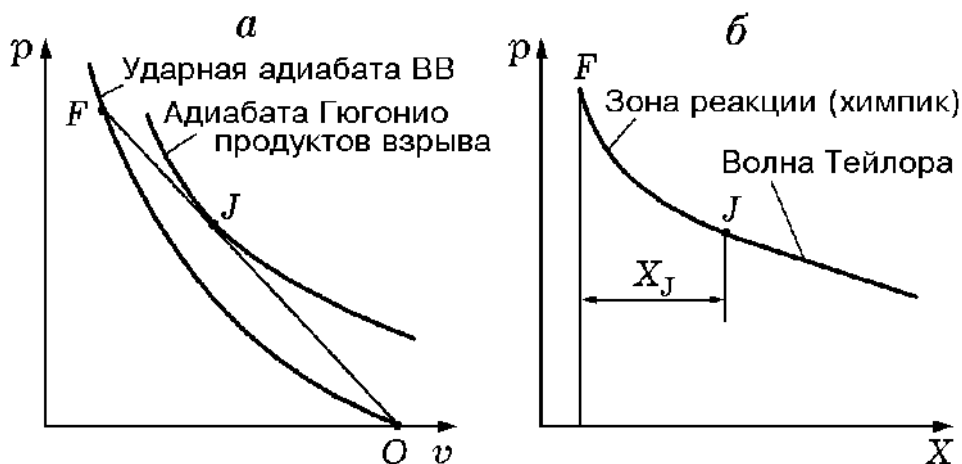


Рис. 6.8

Структура стационарной плоской детонационной волны в плоскостях $p-v$ (а) и $p-X$ (б)

Ю. Б. Харитоном было выделено три основных механизма протекания химического превращения в детонационной волне [41]:

- 1) ударный или гомогенно-гомогенный;
- 2) баллистический или гомогенно-гетерогенный;
- 3) смесевой или гетерогенный-гетерогенный.

Механизм химических реакций — ударный, если ВВ в принципе ведет себя так же, как и детонирующий газ, т. е. сначала претерпевает сжатие и соответствующий разогрев, а затем — химическое превращение.

Гомогенным этот механизм был назван вследствие того, что исходное реагирующее вещество является гомогенным (с точки зрения фазового состояния — твердым или жидким). При этом химическая реакция идет во всем объеме вещества, находящегося в данный момент в зоне, охваченной химическим превращением. Степень превращения тем больше, чем дальше какой-либо элемент объема расположен от мгновенной границы между зоной детонации и невозмущенным исходным ВВ. В процессе химического превращения вещество в зоне реакции может стать гетерогенным, например исходное вещество остается жидким, а продукты разложения будут газообразными. При описании детонации ВВ этот механизм считается основным, а параметры детонации могут рассчитываться с помощью гидродинамической теории.

Сущность баллистического или гомогенно-гетерогенного механизма заключается в том, что процесс превращения исходного вещества в продукты взрыва происходит путем сгорания отдельных частиц вещества. Возможность распространения реакции по ВВ впереди лежащих частиц расширяющимися продуктами сгорания впервые (в 1891 г.) отмечалась П. Вьелем [42], а затем (в 1938 г.) З. Шмидтом (ссылки на данного автора имеются во многих работах, например в [41, 43], однако найти полную библиографическую ссылку по которой можно было бы отыскать эту работу, авторы настоящего пособия не смогли). А. Я. Апин [44] высказал предположение, что взрывное горение есть основной путь протекания химической реакции во фронте детонационной волны, т. е. нельзя противопоставлять детонации взрывное горение (о чем высказывал предположение З. Шмидт [41]).

Детонационный фронт в случае баллистического механизма может быть существенно негладким, а размеры зоны реакции зависят от размеров частиц, пористости и других неоднородностей. В реальных взрывчатых составах неоднородности могут иметь значительный разброс по размерам, что приводит к существенным неопределенностям в размерах зоны реакции. Измеряемые параметры детонационной волны могут отклоняться от средних величин по мере распространения в заряде ВВ, а плоскость Чепмена-Жуге имеет в этом случае условное значение.

Прямых экспериментальных данных, доказывающих справедливость механизма взрывного горения, нет [43]. Основными аргументами в пользу данного механизма принято считать сильную зависимость критического диаметра детонации от исходного размера частиц ВВ, составляющих заряд [45, 46], и экс-

периментальные наблюдения распространения детонации в зарядах ВВ с пористостью более 90%, а также невозможность детонации в некоторых ВВ (в частности, инициирующих ВВ) с увеличением плотности заряда и отсутствием химпика [47, 48].

Смесевой или гетерогенно-гетерогенный механизм детонации согласно [41] заключается в том, что реакция во фронте детонационной волны связана с взаимодействием двух или нескольких веществ, находящихся не в молекулярном контакте в виде раствора, а в виде частиц той или иной степени дисперсности (смеси, эмульсии) или же в виде смеси твердых частиц и жидкости. В этом случае взрывчатая смесь является гетерогенной, и реакция протекает не во всем объеме вещества, находящегося во фронте детонационной волны, а лишь по границам раздела между компонентами или в тех областях, где компоненты успели образовать молекулярную смесь.

Реакция распространяется от одного очага реакции на поверхности реагентов к другому. Фронт детонации в этом случае, как и при баллистическом механизме, не может быть гладким за счет неоднородностей смеси. Сверхзвуковой режим может быть обеспечен высокоскоростными струями продуктов реакции.

В 1945 г. А. Я. Апин предложил струйно-пробойный механизм детонации [49]. Автор предположил, что распространение детонации происходит благодаря непосредственному движению раскаленных продуктов реакции, которые в виде многочисленных струй пробивают впереди лежащие слои взрывчатого вещества и поджигают с поверхности это вещество. Дальнейшее химическое превращение ВВ протекает в форме горения мелких капель или частиц в зоне высокой температуры и давления. Скорость детонации в этом случае может быть приравнена к скорости движения (пробоя) продуктов реакции во взрывчатом веществе.

Заметим, что экспериментальные исследования последних лет с помощью современных методов высокого временного разрешения действительно доказывают существование и важную роль микроструй в механизме распространения детонации в твердых взрывчатых веществах [40, 50].

Наряду с выше рассмотренными механизмами химического превращения в детонационной волне при детонации реальных ВВ могут иметь место и различные комбинации этих механизмов, проявляющиеся в той или иной степени в зависимости от конкретных физико-механических и химических свойств взрывчатых веществ.

Для обоснованного и эффективного применения (с точки зрения инициирующей способности) инициирующих взрывчатых веществ в чистом виде или в качестве компонентов тех или иных составов необходимо знать параметры их детонации. Как было отмечено в разделе 4.3, инициирующая способность в основном определяется скоростью и давлением детонации. Детонационные параметры взрывчатых веществ в соответствии с теорией ЗНД и в предположении

политропического приближения для продуктов детонации и нулевой зоны реакции рассчитываются в точке Жуге по следующим формулам [5]:

$$p = \rho_0 \frac{D^2}{n+1} \text{ — давление на фронте детонационной волны,} \quad (6.11)$$

$$u = \frac{D}{n+1} \text{ — скорость продуктов детонации,} \quad (6.12)$$

$$\rho = \frac{n+1}{n} \rho_0 \text{ — плотность продуктов детонации,} \quad (6.13)$$

$$c_0 = D - u \text{ — скорость звука в продуктах детонации,} \quad (6.14)$$

где ρ_0 , D , n — исходная плотность заряда ВВ, скорость детонации и показатель политропы соответственно.

Однако малые заряды ИВВ, которые используются в экспериментах по исследованию физики детонации, не позволяют проводить достоверные эксперименты, поскольку в зарядах проявляются эффекты боковой разгрузки. Поэтому в литературе имеются достаточно отрывочные, фрагментарные и зачастую противоречивые данные по параметрам детонации ИВВ. Так, на рисунке 2.1 были представлены данные по скорости детонации для гремучей ртути, полученные разными авторами. Из рисунка видно, что результаты носят противоречивый характер: при одной и той же плотности скорости детонации у разных авторов отличаются в несколько раз. Тем не менее в работе [51] утверждается, что автор измерил скорость детонации в тонком слое азиды свинца толщиной 0,45 мм, значение которой оказалось равной 5500 м/с. В то же время в работе [52] отмечается, что критическая высота роста детонации в заряде диаметром 0,9 мм и высотой 3 мм составляла 1,8 мм, а рост детонации был стабильным при высоте заряда 2,4 мм. Максимальное детонационное давление достигло 6,0 ГПа.

В разделе 2.3 мы приводили данные по скорости и давлению детонации для азидов тяжелых металлов, которые были взяты нами из работы [53]. Опишем эксперименты, в которых были получены эти результаты. В данной работе [53] приведены результаты экспериментов по определению скоростей и давления детонации для зарядов из азидов тяжелых металлов: свинца, серебра, кадмия. Плотность зарядов ($d = 3$ мм, $l = 20$ мм) изменялась от 2 г/см³ до максимальной плотности, которую имели заряды при давлении прессования 300 МПа (3,7–4,3) г/см³. Скорость детонации азидов измерялась на установке СФР-1 (в режиме фоторазвертки [5]), а давление детонации (см. формулу 4.11) по методу «аквариума» [54], при котором к торцу заряда из исследуемого ИВВ представляют пластину из прозрачного инертного материала с известной ударной адиабатой, например плексигласа.

Полученные результаты экспериментов представлены на рисунке 6.9а, б и обобщены в виде аналитических зависимостей в таблице 6.2. Из рисунка 6.9

следует, что скорости детонации для азида свинца и азида серебра изменяются практически одинаково и имеют близкие значения, в то время как скорость детонации азид кадмия значительно меньше.

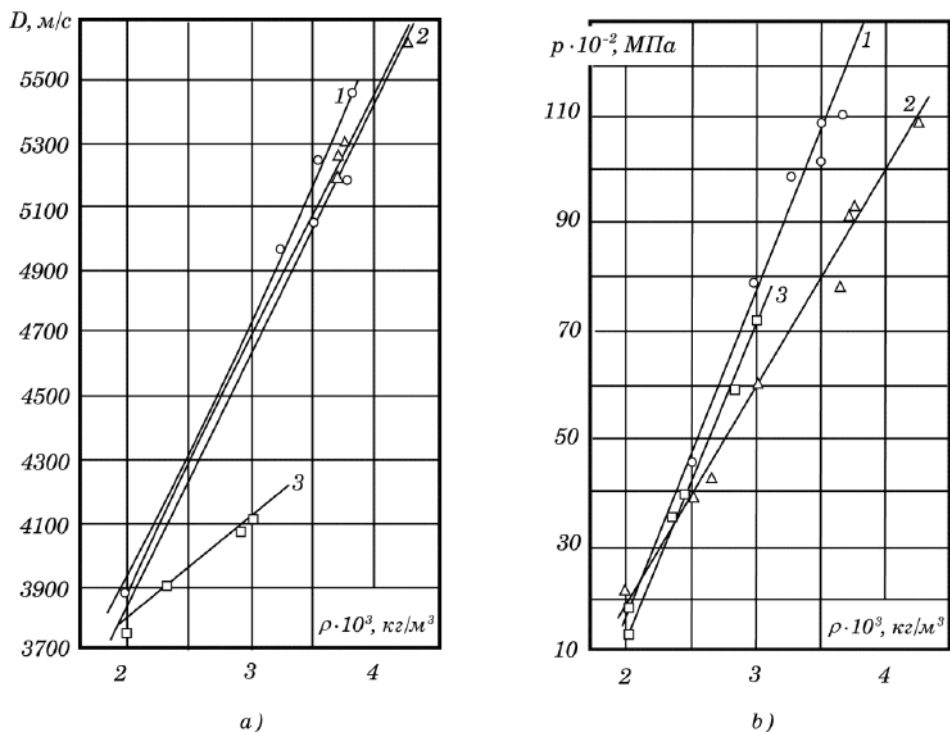


Рис. 6.9

Зависимость скорости (а) и давления (б) детонации от плотности заряда:

1 — азид свинца; 2 — азид серебра; 3 — азид кадмия.

Отметим, что скорость детонации $D = 5500$ м/с, полученная в работе [51], о которой говорилось выше, достигается только в указанных размерах заряда и при его плотности $0,82\rho_{теор}$.

Таблица 6.2

Параметры детонации инициирующих ВВ

Иницирующие ВВ	Уравнение для расчета скорости детонации	Скорость детонации D_0 при плотности $\rho_0 = 2 \cdot 10^3$ г/м³, м/с	Уравнение для расчета давления детонации ($p \cdot 10^{-2}$), МПа
Азид свинца*	$D = D_0 + 860(\rho - \rho_0) \pm 70$	3880	$p = (58\rho - 99) \pm 2$
Азид серебра	$D = D_0 + 770(\rho - \rho_0) \pm 60$	3830	$p = (40\rho - 61) \pm 3$
Азид кадмия	$D = D_0 + 360(\rho - \rho_0) \pm 40$	3760	$p = (59\rho - 106) \pm 2$

* В большинстве источников для азид свинца приводится значение скорости детонации $D = 4500$ м/с при плотности заряда $\rho = 3,8$ г/см³.

6.4. Понятие о кумулятивном действии взрыва. Основы теории проникания кумулятивных струй

Тематика данного раздела не относится напрямую к инициирующим взрывчатым веществам и составам. Однако удлиненные кумулятивные заряды (УКЗ), как и шнуровые кумулятивные заряды (ШКЗ), традиционно относятся к средствам инициирования (см. главу 1), поэтому авторы сочли необходимым дать некоторые понятия о кумулятивном действии взрыва и теории проникания кумулятивных струй.

Кумулятивное действие взрыва обусловлено концентрацией части его энергии в заданном направлении. Суть этого явления применительно к зарядам взрывчатого вещества заключается в том, что при придании заряду определенной формы и устройства создаются условия, при которых часть энергии заряда концентрируется (кумулируется) на узком участке пространства, вследствие чего происходит местное (бризантное или пробивное) действие взрыва.

При подрыве заряда, имеющего в торцевой части так называемую кумулятивную выемку, инициируемого со стороны, противоположной выемке, продукты взрыва, разлетаясь вначале примерно по нормали к поверхности выемки, уплотняются вдоль оси выемки и приобретают большую скорость, образуя кумулятивную струю. Схематично действие обычного цилиндрического заряда и зарядов, имеющих выемку на торце, иллюстрируется примерами на рисунке 6.10 [55].

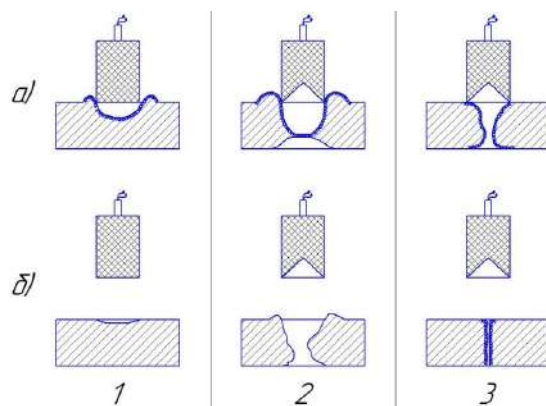


Рис. 6.10

Действие зарядов различной формы на металлическую плиту:

1 — обычный заряд; 2 — заряд с кумулятивной выемкой; 3 — заряд с кумулятивной выемкой, облицованной тонким слоем металла; а — при контактном расположении заряда; б — при удалении заряда от преграды.

Скорость движения кумулятивной струи может превосходить скорость детонации и достигать вблизи заряда 10 км/с при давлении выше 100 ГПа. Динамическим воздействием струи продуктов взрыва и объясняется повышенное пробивное действие взрыва кумулятивных зарядов без облицовки внутри выемки.

Максимум пробивной способности кумулятивного заряда реализуется не при контактном взрыве, а при расположении его на некотором расстоянии f , называемом *фокусным* или *кумулятивным фокусом*.

В кумулятивном фокусе струя имеет наибольшую плотность, скорость и наименьший диаметр. По мере удаления от заряда за фокусное расстояние диаметр струи увеличивается, скорость падает, струя разрывается на отдельные фрагменты и пробивное действие струи уменьшается (рис. 6.11).

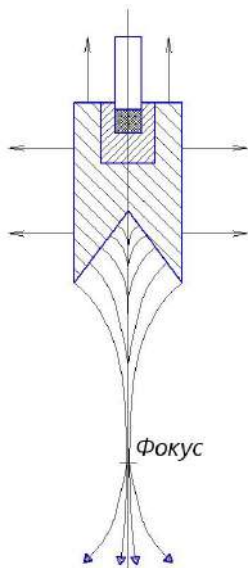


Рис. 6.11

Схема формирования кумулятивной струи заряда без облицовки выемки

Часть заряда, прилегающая к кумулятивной выемке и принимающая участие в формировании кумулятивной струи, называется *активной* или *непосредственно кумулирующей частью*. Она невелика, поэтому часто на практике для экономии взрывчатого вещества и облегчения изделия, зарядам придают форму с размерами, ненамного превосходящими размеры активной части.

В случае, если внутренняя часть поверхности заряда облицовывается слоем металла (рис. 6.10 (3)), пробивная способность кумулятивного заряда резко возрастает. При этом формируется уже не газовая, а металлическая кумулятивная струя. Под действием продуктов взрыва на облицовку происходит ее высокоскоростное схлопывание и обжатие, причем частицы металла так же, как и газообразные продукты, движутся примерно по направлению к местной нормали к поверхности. Соударяясь друг с другом, элементы облицовки выдавливают вдоль оси выемки внутренний слой, а внешние слои приобретают при этом компоненту скорости, направленную против потока.

В результате этого образуется высокоскоростная струя и сравнительно низкоскоростной так называемый «пест» — хвостовые элементы струи, в которых сосредоточено до 80–90% массы металла облицовки. При этом головные элементы струи имеют более высокую скорость (4–8 км/с), чем элементы песта

(1–3 км/с), что обусловлено большей величиной удельной активной массы заряда [55]. Вследствие градиента скорости струи по длине она растягивается в процессе своего движения и, как было сказано выше относительно газовой струи, на некотором расстоянии от заряда разрывается на отдельные фрагменты. В этом случае расстоянию также соответствует максимум пробивной способности кумулятивного заряда с металлической облицовкой.

Кумулятивные заряды могут иметь не только осевую, но и линейную симметрию (так называемые удлинённые кумулятивные заряды (УКЗ), речь о которых пойдет в главе 5). Заряды с линейной симметрией обладают меньшими по сравнению с осесимметричными зарядами скоростями струи: головные элементы имеют скорости менее 4 км/с, хвостовые — менее 1,5 км/с [56]. Металлическая облицовка кумулятивной выемки УКЗ, как правило, формируется из заготовки совместно с корпусом оболочки. При схлопывании облицовки УКЗ формируется так называемый кумулятивный «нож», являющийся, по сути, пластичным клиновидным ударником, который можно рассматривать как совокупность плоских кумулятивных струй, создаваемых каждым сечением заряда.

Рассмотрим некоторые вопросы *теории проникания кумулятивных струй* в преграду. Процессам любого высокоскоростного проникания различных ударников, включая кумулятивные струи, в плотные среды сопутствует ряд физико-механических явлений. В частности, большие деформации и напряжения в зоне удара, высокие массовые скорости и температура являются причиной различного типа фазовых переходов, хрупкого или пластического (локализация сдвига) разрушения, плавления и т. д.

Процессы проникания кумулятивных струй имеют свои особенности. Так, например, величина давления, возникающего на границе между материалами струи и преграды, на один-два порядка превосходит прочностные характеристики преграды и достигает значения 100–200 ГПа. Это относится к тем частям кумулятивной струи, которые имеют скорость более 4 км/с [57]. Данный факт позволил М. А. Лаврентьеву, Г. Тейлору и Г. Биркгофу достаточно корректно создать так называемую гидродинамическую теорию проникания кумулятивных струй, в основу которой были положены следующие гипотезы [58]:

- детонация происходит мгновенно, а действие ВВ на оболочку сводится к импульсу, направленному перпендикулярно кумулятивной выемке с металлической облицовкой;
- материал облицовки и металлической струи, а также материал пробиваемой преграды считается идеальной несжимаемой жидкостью.

Допущение о несжимаемости материалов объясняется тем, что их плотность при указанных давлениях возрастает не более чем на 40–50% [55].

Таким образом, процесс проникания кумулятивной струи можно моделировать лобовым столкновением двух струй идеальной несжимаемой жидкости и их внедрением друг в друга. При таком подходе инерционные свойства становятся более существенными, чем прочность. Последняя полностью исключается из модели.

В этом случае струя длиной l_j , имеющая плотность ρ_j , внедряется в преграду, плотность материала которой равна ρ_b , при этом глубина ее проникания l_p определяется по достаточно простой формуле Лаврентьева

$$l_p = l_j \sqrt{\frac{\rho_j}{\rho_b}}. \quad (6.15)$$

Центральным уравнением модели Лаврентьева является уравнение Бернулли для двух несжимаемых струй — материалов КС и преграды в точке стагнации (лобовой точки, разделяющей КС и преграды):

$$\rho_j(V_j - u)^2 = \rho_b u^2, \quad (6.16)$$

где u — скорость проникания точки стагнации.

Из формулы Лаврентьева (6.15) следует, что глубина проникания тем больше, чем больше длина струи и ее плотность. Практические выводы, которые вытекают из уравнения (6.15), можно сформулировать следующим образом:

1. для повышения эффективности кумулятивного заряда (проникающей способности струи) целесообразно облицовку выемки выполнять из таких металлов, которые способны выдерживать до разрыва возможно большие пластические деформации при растяжении и имеют высокую плотность. К числу таких металлов и сплавов относятся медь, малоуглеродистые стали, свинец. В особо ответственных боеприпасах используют серебро. Алюминий, несмотря на свою довольно высокую пластичность, не удовлетворяет требованию по плотности, и поэтому заряды с алюминиевыми облицовками малоэффективны;

2. поскольку проникающее действие эшелонированного потока фрагментов разорванной струи может быть оценено по формуле

$$l_p = l_j^\Sigma \sqrt{\frac{\rho_j}{\rho_b}}, \quad (6.17)$$

где $l_j^\Sigma = \sum_{i=1}^n l_i$ — суммарная длина всех фрагментов струи, то по мере увеличения расстояния между преградой и кумулятивным зарядом глубина проникания l_p должна вначале монотонно возрастать, а затем кривая $l_p(F)$ должна выйти на уровень насыщения. Однако это утверждение противоречит практическим наблюдениям (рис. 6.12).

Резкое уменьшение пробивной способности кумулятивной струи при $F > F^*$ объясняется главным образом так называемым «эффектом намазывания», сущность которого состоит в том, что фрагменты разорванной струи не следуют строго друг за другом, а имеют некоторые смещения относительно оси кумулятивной воронки. Поэтому каждый последующий фрагмент ударяет не по дну каверны, подготовленной его предшественником, а по стенке этой каверны, как следствие — уменьшается глубина кратера [55].

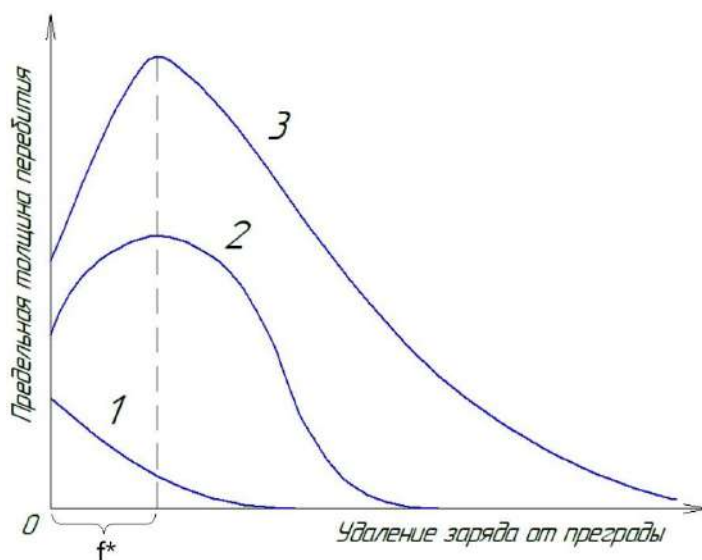


Рис. 6.12

Зависимости предельной толщины пробития преграды от расстояния между зарядом и преградой:

1 — обычный заряд; 2 — заряд с кумулятивной выемкой; 3 — заряд с металлической облицовкой кумулятивной выемки [55].

Особенно интенсивен эффект намазывания для вращающихся артиллерийских снарядов. Поэтому для повышения мощности противотанковых кумулятивных снарядов применяют специальные меры, к числу которых относится использование гладкоствольных артиллерийских орудий; применение снарядов с невращающейся боевой частью, часто имеющих раскрывающиеся после вылета из орудия оперения, и т. п.

Поскольку свинец, несмотря на свою высокую плотность, не обладает достаточной прочностью, теряя к тому же при взрывных нагрузках и свою пластичность, то эффект намазывания особенно характерен для снарядов со свинцовыми облицовками кумулятивных выемок. Данное обстоятельство и привело к тому, что такие снаряды не получили широкого практического применения;

3. формула М. А. Лаврентьева достаточно хорошо описывает закономерности проникания в преграды кумулятивных струй, скорость которых выше 4 км/с, и приводит к неточным результатам, если скорость ниже этого значения. Такое значение скорости, в частности, характерно для кумулятивных зарядов с плоской симметрией (см. выше абзац о УКЗ). Для таких скоростей необходимо учитывать прочность материала преграды. Формула (6.17) не позволяет с удовлетворительной точностью описывать глубину проникания в преграды из хрупких и сыпучих материалов (песок, бетон, грунт и т. п.). Для всех этих условий глубина проникания кумулятивного ножа заметно ниже расчетной.

Для кумулятивных струй, скорость которых меньше 4 км/с (в частности, для струй кумулятивного ножа), можно рекомендовать следующие расчетные формулы:

$$l_p = \frac{l_i u_x}{(w_1 - u_x)} = l_i \frac{A - B}{1 - (A - B)}, \quad (6.18)$$

где l_i — длина i -го элемента струи; u_x — скорость проникания; w_1 — скорость элемента струи; H_d — параметр, определяющий динамическую прочность материала преграды; σ_{sd} — параметр, определяющий динамическую прочность материала струи; $A = \frac{1}{(1 + \sqrt{\rho_b / \rho_j})}$; $B = \frac{H_d - \sigma_{sd}}{w_1^2 \sqrt{\rho_b \rho_j}}$.

Очень часто под H_d понимают динамическую твердость, а под σ_{sd} динамический предел текучести, однако эти понятия до сих пор являются предметами дискуссии [56]. Полученное соотношение (6.18) основывается на модификации уравнения Бернулли, которое записывается в виде

$$H_d + \frac{1}{2} \rho_b u^2 = \sigma_{sd} + \frac{1}{2} \rho_j (V_j - u)^2, \quad (6.19)$$

и носит название уравнения Алексеевского — Тейта. В общем случае подбор параметров уравнения (6.19) и их связь со свойствами материалов струи и преграды неясны.

Возможны и различные другие приближенные оценки влияния прочности и сжимаемости (если ею невозможно пренебречь).

Рассмотрим процесс проникания плоских кумулятивных струй, скорость которых меньше 4 км/с, несколько с других позиций. В работе [59] процесс внедрения ударников с такими скоростями разбивается на четыре стадии (фазы). И первая фаза проникания, названная скоротечной, имеет длину в несколько диаметров внедряющегося ударника (в нашем случае струи). Согласно указанной работе напряжение сопротивления в этой фазе проникания резко возрастает от нуля до максимального значения и затем уменьшается до стационарного значения во второй фазе, которая соответствует гидродинамической стадии процесса. Тогда следует полагать, что начальная стадия процесса проникания, как и любого динамического процесса, характеризуется упругой реакцией преграды с последующим развитием пластической волны, движущейся некоторое время вместе с телом. Затем волна убегает вперед, а тело начинает двигаться в гидродинамическом режиме. Тогда параметры в уравнении Алексеевского — Тейта (4.19) оказываются связанными с той скоростью, которую приобрело тело до момента отделения волны [60].

На самом деле процесс протекает в переходном режиме, в котором свойства материалов тела и преграды быстро меняются в ходе взаимодействия. При этом в динамических процессах реакция среды на внешнее воздействие определяется скорее характеристиками самого воздействия, чем квазистатическими свойствами среды. Такой динамический процесс не может быть описан с помощью общепринятых моделей механики сплошной среды.

Поэтому в работе [60] с описанием переходных процессов в рамках самосогласованной нелокально-гидродинамической теории переноса [61] была по-

лучена следующая зависимость для глубины проникания плоских кумулятивных струй:

$$l_p = 0,52 \frac{1}{b} V_0, \quad (6.20)$$

где $u = \gamma \frac{\alpha}{\alpha + 1}$; $\alpha = \sqrt{\frac{\rho_b}{\rho_j}}$; $\gamma = -\operatorname{tg} \beta = \frac{V_{01} - V_{cr}}{l_{eff}}$; V_{01} — скорость головной части струи в момент удара; V_{cr} — скорость струи, при которой прекращается ее проникание в преграду; $V_0 = V_{eff} = V_{01} \left(\frac{1 + V_t / V_{01} + V_t^2 / V_{01}^2}{3} \right)^{0,5}$; V_t — скорость хвостовой части струи; V_{eff} — эффективная скорость соударения [62, 63].

Таким образом, полученное в работе [61] решение задачи о проникании кумулятивной струи в металлическую преграду открывает перспективу создания аналитических моделей многостадийного высокоскоростного процесса проникания удлинённых ударников в преграды любого типа.

6.5. Электрический взрыв проводников и полупроводников

Электрические взрывы проводника и полупроводника в общем случае относятся к физическим взрывам — сверхбыстрым изменениям физического состояния системы или вещества.

Интенсивное изучение явления электрического взрыва проводника (которое нам понадобится при рассмотрении конструкции электродетонаторов со взрывающимися мостиками в разделе 7.3.6) началось в конце пятидесятих годов прошлого века [64], хотя первые эксперименты со взрывающимися мостиками были известны еще с конца XVIII века.

Электрический взрыв проводника (ЭВП) представляет собой процесс резкого изменения его физического состояния и расширения вещества в ходе интенсивного джоулевого нагрева импульсом электрического тока большой плотности. Явление ЭВП сопровождается исчезновением металлической электропроводности [65]. В зависимости от вида накопителя энергии (емкостный, индуктивный, магнитокумулятивный и др.) длительность импульса тока может составлять от 10^{-8} с до 10^{-4} с, а мощность — более 10 ТВт. В ходе быстрого нагрева происходят фазовые превращения твердого металла в жидкий, далее в пар, и затем в плазму. В конечной фазе достигаются температуры от ≈ 1 эВ до ≈ 1 кэВ.

В числе важнейших этапов развития ЭВП можно выделить [66]:

- нагрев металла в твердом состоянии;
- плавление;
- нагрев металла в жидком состоянии;
- интенсивное парообразование, которое может происходить как на поверхности, так и в объеме вещества (с этим тесно связано образование попе-

речных к направлению протекающего тока страт — чередование слоев вещества с различной плотностью);

- стадия собственно взрыва, сопровождающаяся сложными гидродинамическими (ГД) явлениями с резким расширением вещества и нарушением механизма электрической проводимости;
- ионизация, шунтирующий разряд в парах продуктов ЭВП и последующие процессы, охватывающие как возникающую внешнюю плазму короны, так и вещество керна, сохраняющееся длительное время.

Все эти процессы, в частности фазовые превращения (плавление, кипение), тесно взаимосвязаны и нередко сильно влияют друг на друга и на процесс в целом. Так, энергетические оценки показывают, что фазовый переход в условиях объемного выделения тепла является нестационарным фоном, который определяет динамику других физических процессов [67].

С процессами, происходящими при ЭВП, тесно связаны процессы по импульсному пробоя в вакууме, когда происходит электрический взрыв поверхности катода, что приводит к взрывной электронной эмиссии и образованию электронного пучка наносекундной длительности [68]. Критерием импульсного пробоя в вакууме между острым катодом и плоским анодом является соотношение

$$j^2 t_{br} = const, \quad (6.21)$$

где j — плотность тока в металле; t_{br} — время запаздывания автоэммитера.

С соотношением (6.21) связан один из параметров ЭВП — интеграл удельного действия тока h , который используется при моделировании ЭВП методами теории подобия [69]. Интеграл удельного действия тока в условиях, когда удельная проводимость металла γ зависит только от плотности введенной в проводник энергии ε_w , имеет вид

$$h = \int_0^t j^2 dt = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_w} \gamma(\varepsilon_w) d\varepsilon_w, \quad (6.22)$$

где t — время процесса.

При моделировании процесса электрического взрыва проводника принято рассматривать два вида интегралов удельного действия [65]: h_1 — удельное действие от комнатной температуры до начала плавления и h_2 — удельное действие от плавления до взрыва. Можно отметить, что h_1 с хорошей точностью является константой для данного материала проводника, а h_2 зависит от плотности тока через проводник.

Контур, содержащий источник тока I , постоянное сопротивление R , емкость C и индуктивность L , можно описать уравнением

$$R^2 \frac{d^2 I}{dt^2} + R \frac{dI}{dt} + \frac{I}{C} = 0. \quad (6.23)$$

Временная зависимость тока для такого контура при быстром (микросекундном) однородном нагреве мало отличается от синусоидальной зависимости [70]:

$$I(t) \approx U_0 \sqrt{\frac{C}{L}} \sin \frac{t}{\sqrt{LC}}, \quad (6.24)$$

где U_0 — начальный импульс напряжения.

На рисунке 6.13 приведена расчетная осциллограмма численного решения (6.23) для электрического взрыва медной проволоочки диаметром 80 мкм при $U_0 = 20$ кВ, $L = 2,31$ мкГн, $C = 0,434$ мкФ, $R = 0,78$ Ом.

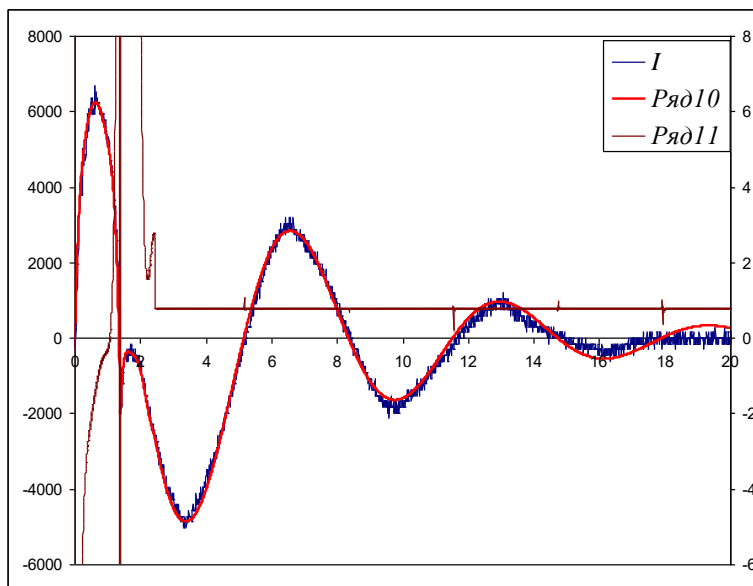


Рис. 6.13

Осциллограмма тока для электровзрыва медной проволоочки (красная линия — результат сглаживания (кусочная аппроксимация))

Отметим, что время до начала плавления t_m определяется по соотношению

$$t_m = \left(\frac{mcL^2}{R_0 U_0} (T_m - T_0) \right)^{1/3}, \quad (6.25)$$

где m — масса проводника; c — удельная теплоемкость его материала; R_0 — начальное сопротивление проводника; T_m — температура плавления материала проводника.

Процесс испарения является существенно неоднородным и нестационарным. Так как температура кипения зависит от давления, а на поверхности проводника давление минимально, то при достижении температуры кипения с поверхности проводника начинает распространяться волна испарения, при этом

радиус проводника быстро уменьшается, а магнитное давление быстро падает. В конце фазы испарения проводник полностью разрушается и образуется ионизирующая плазма.

Отличия ЭВП от ЭВ полупроводника следующие:

1) при $d\sigma/dT < 0$ (металл) однородное распределение тока устойчиво (рис. 6.14). Однако при достижении точки плавления каплевая и/или перетяжечная магнитная неустойчивость обрывает ток;

2) в полупроводнике при выходе на участок, где $\frac{d\sigma}{dT} > 0$, ток шнуруется, плотность тепловыделения резко повышается, и дальше все идет по другому пути. При плавлении в шнуре ток не обрывается, а вступают в работу соседние участки. То же самое происходит и при дальнейшем нагреве до испарения.

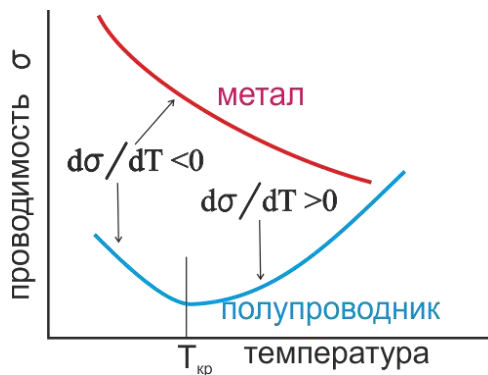


Рис. 6.14

Зависимость электрической проводимости для проводника и полупроводника

Просто происходит расширение канавки испарившегося материала (рис. 6.15) [71].

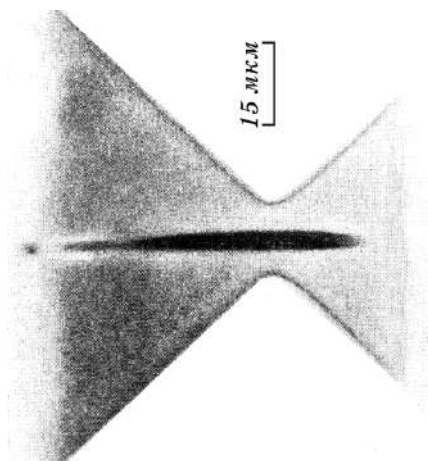


Рис. 6.15

Рост канавки испарившейся части полупроводника

Вопросы к главе 6

1. Показать участки нарастания скорости взрывчатого превращения в инициирующем взрывчатом веществе.
2. Отличие скоростей горения ИВВ от скоростей горения БВВ.
3. Объясните возможность стационарного горения фульмината ртути.
4. С чем связана легкость возникновения детонации у ИВВ (по К. К. Андрееву)?
5. Скорости детонации наиболее распространенных ИВВ, формы зависимостей от плотности заряда.
6. Особенности горения ударно-воспламенительных составов.
7. Основная и дополнительная стадии горения ИВВ.
8. Модель детонации ЗНД.
9. Струйно-пробойный механизм детонации А. Я. Апина.
10. Три основных механизма протекания химического превращения в детонационной волне (по Ю.Б. Харитону).
11. Иницирующая способность первичных ВВ.
12. Физическая сущность кумулятивного действия взрыва.
13. Основные предпосылки гидродинамической теории детонации.
14. Уравнение Алексеевского — Тейта и уравнение Бернулли.
15. Глубина проникания низкоскоростных кумулятивных струй.
16. Основной параметр, определяющий процесс электрического взрыва проводника.
17. Отличия электрического взрыва проводника от электрического взрыва полупроводника.

Список литературы к главе 6

1. Горст, А. Г. Пороха и взрывчатые вещества. — М. : Оборонгиз, 1957. — 188 с.
2. Бубнов, П. Ф. Иницирующие взрывчатые вещества и средства инициирования. Ч.1. — М. : Государственное изд-во оборонной промышленности, 1940. — 324 с.
3. Фогельзанг, А. Е. Переход горения в детонацию гексаметилен трипероддиамина при различном давлении / А. Е. Фогельзанг, В. П. Серушкин, В. П. Синдицкий, А. А. Решетов // Доклады IV Всесоюзного совещания по детонации. Т. II. — М. : ОИХФ АН СССР, 1988. — С.13–19.
4. Афанасьев, Г. Т. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом / Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев. — М. : Наука, 1968. — 172 с.
5. Физика взрыва. Т.1. / под ред. Л. П. Орленко. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 832 с.
6. Боуден, Ф. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах / Ф. Боуден, А. Иоффе. — М. : Изд-во иностранной литературы, 1955. — 120 с.
7. Беляев, А. Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. — М. : Наука, 1968. — 255 с.

8. *Беляев, А. Ф.* Об основной причине невозможности устойчивого горения взрывчатых веществ типа азида свинца // Физика взрыва. Сборник № 1 научно-исследовательских работ в области физики взрыва. — М. : Изд-во АН СССР, 1952. — С. 185–197.
9. *Андреев, К. К.* О механизме взрывных реакций // Сборник статей по теории взрывчатых веществ / под ред. К. К. Андреева и Ю. Б. Харитона. — М. : Оборонгиз, 1940. — С. 144–149.
10. *Будников, М. А.* Взрывчатые вещества и пороха / М. А. Будников, Н. А. Левкович, И. В. Быстров, В. Ф. Сиротинский, Б. И. Шехтер. — М. : Государственное изд-во оборонной промышленности, 1955. — 364 с.
11. *Эмануэль, Н. М.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко. — М. : Наука, 1982. — 360 с.
12. *Журков, С. Н.* Дилатонный механизм прочности твердых тел // Физика прочности и пластичности. — Л. : Наука, 1986. — С. 5–11.
13. *Багал, Л. И.* Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. — М. : Машиностроение, 1975. — 456 с.
14. *Веттегрень, В. И.* Спектроскопическое изучение разрушающих флуктуаций плотности // Физика прочности и пластичности. — Л. : Наука, 1986. — С. 17–27.
15. Справочник физических величин / под ред. Г. А. Рябина. — СПб. : Союз, 2001. — 160 с.
16. *Лукин, М. А.* Влияние структурных дефектов и электрического поля на свойства нитевидных кристаллов азидов тяжелых металлов. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. — Кемерово : Сибирский государственный индустриальный ун-т, 2000. — 23 с.
17. *Рашковский, С. А.* Вероятностная модель ударного инициирования гетерогенных взрывчатых веществ / С. А. Рашковский, Г. Г. Савенков // Письма в ЖТФ. — 2014. — Т. 40, вып. 11. — С. 73–79.
18. *Рябых, С. М.* Возбуждение взрыва инициирующих взрывчатых веществ импульсами электронов микросекундной длительности / С. М. Рябых, В. П. Жуланова, Н. В. Холодковская, В. Г. Шаховалов // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 3. — С. 113–118.
19. *Иванов, Ф. И.* Об электрической природе инициирования детонации азида свинца при механическом воздействии / Ф. И. Иванов, В. Д. Сарычев, Н. А. Урбан // Физика горения и взрыва. — 1988. — № 3. — С. 98–101.
20. *Иванов, Ф. И.* Напряженно-деформированные и зарядовые состояния в нитевидных кристаллах β -азид свинца // Известия ВУЗов. Черная металлургия. — 1996. — № 2. — С. 62–68.
21. *Андреев, К. К.* Теория взрывчатых веществ / К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. — М. : Оборонгиз, 1960. — 596 с.
22. *Светлов, Б. С.* О горении быстрогорящих взрывчатых веществ / Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг // Физика горения и взрыва. — 1969. — № 1. — С. 67–75.
23. *Беляев, А. Ф.* Об основной причине невозможности устойчивого горения взрывчатых веществ типа азид свинца // Физика взрыва. Сборник № 1. — ИХФ СССР, 1952. — С. 185–197.

24. *Лесникович, А. И.* Горение тетразола / А. И. Лесникович, Г. В. Принцев, О. А. Ивашкевич, В. А. Люцко, К. К. Коваленко // *Физика горения и взрыва*. — 1988. — № 5. — С. 48–51.
25. *Синдицкий, В. П.* Механизм горения производных тетразола / В. П. Синдицкий, В. Ю. Егоршев, А. Е. Фогельзанг, В. В. Серушкин, В. И. Колесов // *Химическая физика*. — 1999. — Т. 18, № 8. — С. 87–94.
26. *Светлов, Б. С.* О зависимости скорости горения некоторых солей взрывчатых кислот от давления / Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг // *Теория ВВ* / под ред. К. К. Андреева. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. — Вып. 53. — М., 1967. — С. 328–338.
27. *Боуден, Ф.* Быстрые реакции в твердых веществах / Ф. Боуден, А. Иоффе. — М. : ИЛ, 1962. — 243 с.
28. *Кондриков, Б. Н.* Изучение горения пикрата калия / Б. Н. Кондриков, Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг // *Теория ВВ* / под ред. К. К. Андреева. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. — Вып. 53. — М., 1967. — С. 338–348.
29. *Мержанов, А. Г.* О роли диспергирования при горении порохов // Докл. АН СССР. — 1960. — Т. 135, № 6. — С. 1439–1441.
30. *Мержанов, А. Г.* Новые элементарные модели горения второго рода // Докл. АН СССР. — 1977. — Т. 233, № 6. — С. 1130–1133.
31. *Шидловский, А. А.* Основы пиротехники. — М. : Машиностроение, 1973. — 340 с.
32. *Синдицкий, В. П.* Горение производных 1,5-диаминотетразола / В. П. Синдицкий, В. Ю. Егоршев, Т. Я. Дутова, М. Д. Дутов, Т. Л. Джан, Д. Г. Джан // *Физика горения и взрыва*. — 2011. — Т. 47, № 1. — С. 42–51.
33. *Синдицкий, В. П.* Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе диаминотетразола / В. П. Синдицкий, В. Ю. Егоршев, В. В. Серушкин, С. А. Филатов // *Физика горения и взрыва*. — 2012. — Т. 48, № 1. — С. 89–109.
34. *Алешин, В. Д.* Об особенности горения смесей, содержащих быстрогорящее взрывчатое вещество / В. Д. Алешин, Б. С. Светлов, А. Е. Фогельзанг // *Физика горения и взрыва*. — 1970. — № 4. — С. 432–438.
35. *Деменок, С. Л.* Гидродинамика и теплообмен в шаровых укладках / С. Л. Деменок, В. В. Медведев, С. М. Сивуха. — СПб. : Страта, 2012. — 192 с.
36. *Зельдович, Я. Б.* Избранные труды в двух книгах // Книга 1. Химическая физика и гидродинамика. — М. : Наука, 2014. — 374 с.
37. *Зельдович, Я. Б.* Теория распространения детонации в газовых системах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 1940. — № 10. — С. 542–568.
38. *Von Neumann, J.* Theory of Detonation Waves // Office of Science Research and Development. Report № 549. — 1942.
39. *Döring, W.* Über der detonation vergang in gasen // *Annals of Physics*. — 1943. — V. 43, № 5. — P. 421–436.
40. *Федоров, А. В.* Физико-математическое описание воспламенения и горения в гомогенных, гетерогенных и пористых средах: теория, эксперимент, диагностика. Препринт № 4 — 2007 / А. В. Федоров, В. М. Фомин, В. М. Бойко,

Г. М. Жаркова [и др.]. — Новосибирск : Ин-т теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича, 2007. — 39 с.

41. Харитон, Ю. Б. О детонационной способности взрывчатых веществ // Проблемы химической кинетики горения и взрывов. Выпуск.1. Вопросы теории взрывчатых веществ. Книга 1. — М.; Л. : Изд-во АН СССР, 1947. — С. 7–28.

42. Vieille, P. L' influence du covolume de gas sur la vitesse de propagation des phénomènes explosifs // Mémorial des Poudres et Salpêtres. — 1891. — V. IV. — P. 20–24.

43. Веретенников, В. А. Детонация пористых веществ / В. А. Веретенников, А. Н. Дремин, К. К. Шведов // Физика горения и взрыва. — 1969. — Т. 5, № 3. — С. 338–347.

44. Апин, А. Я. О механизме взрывчатого разложения тетрила // Доклады АН СССР. — 1939. — Т. XXIV, № 9. — С. 922–924.

45. Апин, А. Я. Критические диаметры порошкообразных взрывчатых веществ / А. Я. Апин, Л. Н. Стесик // Сборник «Физика взрыва». — № 3. — М. : Изд-во АН СССР, 1955. — С. 87–92.

46. Лавров, В. В. Влияние размера частиц взрывчатого вещества на критический диаметр и скорость детонации / В. В. Лавров, Б. Н. Кукиб // Взрывное дело. — 2012. — № 108/65. — С. 204–212.

47. Акимова, Л. Н. Параметры детонации малоплотных конденсированных ВВ / Л. Н. Акимова, М. Ф. Гоголя // Физика горения и взрыва. — 1978. — Т. 14, № 2. — С. 135–138.

48. Ершов, А. П. О детонации низкоплотных взрывчатых веществ / А. П. Ершов, И. А. Рубцов // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 1. — С. 128–135.

49. Апин, А. Я. О детонации и взрывном горении взрывчатых веществ // Доклады АН СССР. — 1945. — Т. L, № 9. — С. 285–287.

50. Fedorov, A. V. Experimental Investigation of Heterogeneous HE Decomposition Mechanism in Detonation Wave Front // Shock Compression in Condensed Matter — 2001 / eds. M. D. Furnish, N. N. Thadhani, Y. Horie. Part. 2. Melville. — N. Y. : AIP Conf. Proc. 620, 2002. — P. 910–913.

51. McLaren, A. C. The influence of preheating on the detonation velocity of lead azide // Research. — 1957. — V. 10. — P. 409–410.

52. Yantai-Jun, N. Research on Detonation Growth of Lead Azide ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$) Microcharge / N. Yantai-Jun, H. Wang-Jun Gong // Journal of Energetic Materials. — 2013. — V. 31, № 2. — P. 156–163.

53. Власов, Д. А. О некоторых параметрах детонации зарядов из взрывчатых неорганических азидов / Д. А. Власов, Л. И. Муравина, А. Ф. Чумак // Физика горения и взрыва. — 1977. — № 4. — С. 650–652.

54. Дубнов, Л. В. Промышленные взрывчатые вещества / Л. В. Дубнов, Н. С. Бахаревич, А. И. Романов. — М. : Недра, 1988. — 358 с.

55. Челышев, В. П. Основы теории взрыва и горения. — М. : Изд-во МО СССР, 1981. — 212 с.

56. Савенков, Г. Г. Сопротивление среды при высокоскоростном проникании удлинённых ударников и кумулятивных струй / Г. Г. Савенков,

- Ю. И. Мещеряков, А. К. Диваков, И. П. Макаревич // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 6. — С. 125–129.
57. Физика взрыва. Т.2. / под ред. Л. П. Орленко. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 656 с.
58. Лаврентьев, М. А. Проблемы гидродинамики и их математические модели / М. А. Лаврентьев, Б. В. Шабат. — М. : Наука, 1977. — 408 с.
59. Orphal, D. I. Phase Three Penetration // International Journal of Impact Engineering. — 1997. — V. 20. — P. 601–616.
60. Савенков, Г. Г. Комбинированная нелокально-гидродинамическая модель высокоскоростного проникания металлических струй в прочные преграды / Г. Г. Савенков, Т. А. Хантулева // Журнал технической физики. — 2014. — Т. 84, вып. 1. — С. 38–43.
61. Хантулева, Т. А. Нелокальная теория неравновесных процессов переноса. — СПб. : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2013. — 276 с.
62. Физика взрыва / под ред. К. П. Станюковича. — М. : Наука, 1975. — 704 с.
63. Савенков, Г. Г. Сопротивление среды при высокоскоростном проникании удлиненных ударников и кумулятивных струй / Г. Г. Савенков, Ю. И. Мещеряков, А. К. Диваков, И. П. Макаревич // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 6. — С. 125–129.
64. Exploding wires / ed. by W. G. Chase, H. K. Moore. — N. Y. : Plenum Press, 1959. Имеется перевод: Взрывающиеся проволоочки / под ред. А. А. Рухадзе. — М. : Изд-во иностранной литературы, 1963. — 342 с.
65. Бурцев, В. А. Электрический взрыв проводников / В. А. Бурцев, Н. В. Калинин, В. Н. Литуновский. — Л. : НИИЭФА, 1977. — 120 с.
66. Иваненков, Г. В. Обзор литературы по моделированию процессов электрического взрыва тонких металлических проволочек. Ч. 1. Препринт 9 / Г. В. Иваненков, С. А. Пикуз, Т. А. Шелковенко [и др.]. — М. : Физический ин-т им. П. Н. Лебедева, 2004. — 26 с.
67. Искольдский, А. М. Электрический взрыв проводников. Теория явления. Ч.1. Препринт № 30. Ин-т автоматики и электрометрии СО АН СССР / А. М. Искольдский, В. К. Пинус, Я. Г. Эпельбаум. — Новосибирск, 1976. — 10 с.
68. Месяц, Г. А. Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга. — М. : Наука, 2000. — 424 с.
69. Гухман, А. А. Введение в теорию подобия. — М. : Высшая школа, 1973. — 296 с.
70. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество / А. В. Булгаков, Н. М. Булгакова, И. М. Бураков, Н. Ю. Быков [и др.]. — Новосибирск : Ин-т теплофизики СО РАН, 2009. — 462 с.
71. Кардо-Сысоев, А. Ф. Высокотемпературные токовые неустойчивости в кремнии / А. Ф. Кардо-Сысоев, В. А. Козлов // Физика и техника полупроводников. — 1980. — Т. 14, вып. 6. — С. 1167–1174.

ГЛАВА 7. СРЕДСТВА ИНИЦИИРОВАНИЯ. КОНСТРУКЦИИ. ТЕХНОЛОГИЯ

7.1. Типовые цепи инициирования

7.1.1. Общие сведения

Цепь инициирования — расположенная в определенном порядке система элементов иницирующего устройства, которые срабатывают в определенном порядке (последовательно или параллельно) от простого начального импульса и обеспечивают срабатывание всей системы в целом.

Существуют различные типы классификации цепей инициирования, каждая из которых условна и не может претендовать на абсолютную полноту и завершенность.

Цепи инициирования в зависимости от сложности подразделяются на две группы: простые и сложные. *Простые цепи* состоят из двух основных компонентов (элементов) — первичного инициатора и основного заряда. Сложные цепи содержат, кроме двух указанных компонентов, еще и промежуточные элементы.

К *простым* цепям инициирования, например, относятся:

- 1) капсюль-воспламенитель — основной пороховой заряд. Эта цепь используется в патронах ружейных, винтовочных, в малокалиберных боеприпасах, основных вышибных зарядах минометов и др.;
- 2) капсюль-детонатор — основной заряд БВВ. Используется в боеприпасах малокалиберной артиллерии;
- 3) электродетонатор — основной заряд БВВ. Используется в горнорудной промышленности;
- 4) электровоспламенитель — вышибной заряд. Используется в электро-взрывпакетах.

В качестве примеров *сложных цепей* можно привести следующие:

1. КВ — передаточный заряд — КД — дополнительный детонатор — основной заряд БВВ. Используется в огневых цепях взрывателей для боеприпасов среднего и крупного калибра;
2. КД — дополнительный детонатор — основной заряд БВВ. Используется в огневых цепях взрывателей малого калибра;
3. ЭД — дополнительный детонатор — основной заряд БВВ. Используется в кумулятивных боеприпасах;
4. ЭВ — пороховой усилитель — основной пороховой заряд. Используется в реактивных снарядах.

В зависимости от выполнения конечной функции цепи инициирования подразделяются на следующие виды.

1. Цепи передачи детонационного импульса (в дальнейшем такие цепи будем называть детонационными цепями (ДЦ)). Применяются для приведения в действие в требуемый момент времени и в определенных условиях внешних физических воздействий основного заряда бризантного взрывчатого вещества.

В этом смысле большинство цепей инициирования во взрывателях и взрывательных устройствах (которые носят название огневые цепи) являются детонационными цепями (ниже мы также поговорим и о воспламенительных цепях взрывателей и взрывательных устройств (ВУ)). К детонационным цепям относятся и сложные системы детонационных разводов в системах многоточечного инициирования.

2. Цепи передачи воспламенительного импульса (воспламенительные цепи (ВЦ)). Применяются для приведения в действие пороховых зарядов артиллерийских систем, двигательных установок реактивных снарядов и др.

Цепи инициирования могут включать любое количество элементов, но на практике стремятся ограничить их количество до минимального для повышения надежности срабатывания, упрощения технологии изготовления, снижения стоимости.

Большое количество элементов цепи и их различное функциональное назначение существенно затрудняют построение физической модели, описывающей развитие процесса вплоть до инициирования боевого или метательного заряда. По этим причинам в настоящее время успешно развиваются только упрощенные модели, которые содержат не более двух детонационных или воспламенительных элементов. То есть, если известна предыстория работы предыдущего элемента, то с высокой степенью надежности можно определить параметры работы последующего элемента и т. д. [1]. Основная трудность построения модели функционирования как ДЦ, так и ВЦ состоит в существенной нелинейности протекающих на всех стадиях процессов. Так в ДЦ, даже если в одном из элементов детонационный режим выходит на стационарный, то это не означает, что в следующем элементе он тоже перейдет в стационарный режим. При этом не обязательно, чтобы на длине данного детонационного элемента детонация развивалась до стационарного режима, так как уровень выделения и передачи энергии в неидеальном режиме может быть достаточным для возникновения и развития процесса в последующем элементе цепи [1]. При этом процесс носит поступательный характер — его идеальность от элемента к элементу возрастает, а инициирующий импульс в каждой последующей паре элементов усиливается. Все сказанное в большей степени относится и к ВЦ.

Выбор цепи инициирования определяется назначением боеприпасов или взрывных устройств и тактико-техническими требованиями к этим изделиям. В большей степени выбор цепи инициирования зависит от предыдущего опыта работы конструкторов, имеющихся в наличии отработанных элементов цепи, общепринятых в стране тенденций развития СИ.

7.1.2. Огневые цепи взрывателей

Огневая цепь (ОЦ) взрывателя (или ВУ) является одной из его важнейших составных частей и формирует в нем выходной детонационный или воспламенительный импульс [2]. Огневые цепи разных взрывателей могут содержать различный набор элементов (средств) инициирования. Конечный элемент ОЦ — детонатор или петарда, предназначенные соответственно для создания детонационного или воспламенительного импульса, который воздействует на

разрывной заряд БП (или вышибной пороховой заряд, или воспламенительный заряд в шрапнельных, кассетных, осветительных и др. БП). В качестве начального элемента ОЦ в контактных механических взрывателях можно использовать КВ или КД, в электромеханических взрывателях соответственно ЭВ или ЭД.

Огневая цепь механического взрывателя состоит из КВ, КД и детонатора, передающего детонацию разрывному заряду БП. В случае более сложного взрывателя или взрывательного устройства в огневой цепи в качестве элементов могут быть один или несколько замедлителей и усилителей, в ряд других взрывателей в ОЦ может входить передаточный заряд.

Создание начального импульса в контактных механических и дистанционных пиротехнических ВУ происходит за счет механического воздействия (удара, накола). В электромеханических ВУ начальным импульсом служит электрический импульс. После того или иного начального импульса, вызывающего срабатывание КВ или ЭВ, происходит инициирование последующих элементов ОЦ.

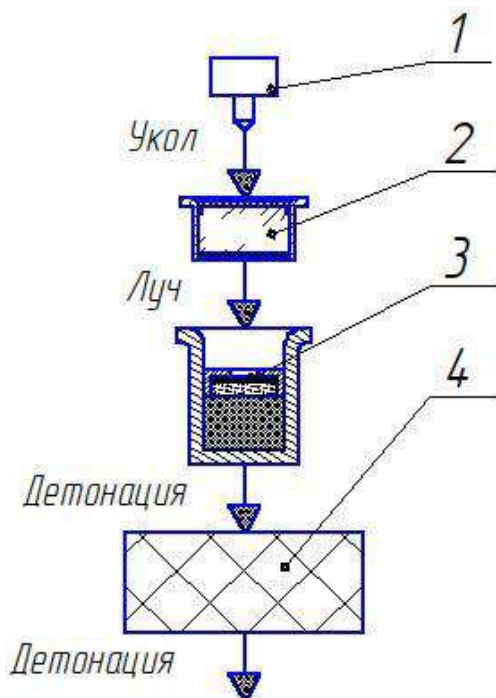


Рис. 7.1

Огневая цепь механического взрывателя для выработки детонационного импульса:

1 — жало; 2 — КВ; 3 — КД; 4 — детонатор.

Усиление и передача взрывного импульса продолжается до тех пор, пока детонация или воспламенение последнего элемента ОЦ не вызовет подрыв (воспламенение) боевого (вышибного, воспламенительного) заряда (рис. 7.1 и 7.2).

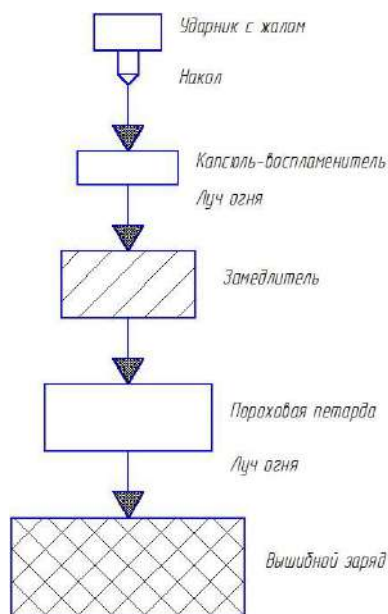


Рис. 7.2

Огневая цепь взрывателя для выработки воспламенительного импульса:

1 — жало; 2 — КВ; 3 — замедлитель; 4 — пороховая петарда; 5 — вышибной заряд.

Последний элемент ОЦ детонационного типа, как правило, детонатор, сообщаящий детонационный импульс заряду БВВ, объем которого ограничен габаритами взрывателя (или ВУ). В связи с этим иногда необходимый взрывной импульс (более мощный, чем от детонатора ВУ) получают от дополнительных детонаторов, размещенных в гнездах (стаканах) или каналах боевого заряда ВВ. В этом случае детонатор ВУ называют основным, а детонаторы, расположенные в боевом заряде, дополнительными. В качестве ВВ для детонаторов обычно применяют индивидуальные БВВ или составы, более мощные и более чувствительные, чем тротил, а именно: ТЭН, гексоген (оба, как правило, флегматизированные), составы ТГ. Масса заряда детонатора составляет 1–15 г, но может достигать и 50–150 г.

Более подробную информацию об огневых цепях взрывателей и ВУ можно найти в специальной литературе.

7.2. Средства воспламенения

7.2.1. Классификация средств воспламенения и технические требования к ним

К средствам воспламенения относятся капсюли-воспламенители, втулки капсюльные, пиропатроны, электровоспламенители.

По функциональному назначению средства воспламенения подразделяются на пять групп [3]:

- 1) средства воспламенения для боеприпасов стрелкового и спортивно-охотничьего оружия;
- 2) средства воспламенения для патронов автоматической малокалиберной артиллерии;
- 3) средства воспламенения для боеприпасов средне- и крупнокалиберной артиллерии, в том числе для БП самоходной артиллерии;
- 4) средства воспламенения для боевых частей ракетных систем, переносных зенитно-ракетных комплексов и пироматериалов ракет стратегического назначения;
- 5) другие средства воспламенения. К таким средствам воспламенения относятся конструкции СВ, которые не имеют широкого применения и постоянного производства.

К средствам воспламенения предъявляются следующие технические требования [4, 5]:

- безотказность действия при соответствующем начальном импульсе, вероятность безотказного срабатывания должна быть не ниже 0,9999;
- безотказность воспламенения при необходимых баллистических показателях во всем температурном диапазоне эксплуатации;
- однообразие действия, энергетические параметры, время срабатывания и характер срабатывания должны находиться в заданных пределах;
- точное соответствие чертежным размерам;
- безопасность в обращении и эксплуатации (отсутствие несанкционированного срабатывания): безопасность при изготовлении, при транспортировке, нечувствительность к статическому электричеству в определенных пределах, нечувствительность к ударам и статическим нагрузкам в определенных пределах и т. д.;
- минимизация вредного воздействия на материальную часть оружия и окружающую среду (неоржавляемость и экологичность);
- стойкость при хранении: сохранение первоначальных свойств, качества срабатывания в течение срока, установленного нормативной документацией. Между компонентами СВ не должно быть химического взаимодействия в оговоренных технических условиях температурных интервалах или внешних средах по условиям применения;
- простота изготовления, возможность массового производства, низкая стоимость, применение только отечественного сырья и материалов, безотходность технологии, экологическая чистота производства.

7.2.2. Капсюли-воспламенители и технология их снаряжения

Капсюли-воспламенители по характеру задействия подразделяются на КВ ударного действия (патронные), КВ накольного действия, КВ электрические, пневматические, терочные (фрикционные).

Капсюли-воспламенители предназначены для создания воспламеняющего импульса определенной мощности и длительности (как правило, время срабатывания КВ находится в диапазоне 350–450 мкс) для зажигания (воспламенения) пороховых зарядов в патронах стрелкового оружия и малокалиберной ар-

тиллерии, в артиллерийских выстрелах среднего и крупного калибра, минометах, гранатах и других системах вооружения и взрывания.

7.2.2.1. Капсюли-воспламенители ударного действия для патронов стрелкового оружия

В принципе, капсюль-воспламенитель любого действия и назначения состоит из трех основных компонентов: капсюльного состава (КС), оболочки и воспламенительного состава различного типа (ударного, наковального).

В отечественной и зарубежной практике известны два типа конструктивного исполнения КВ:

1) широко применяющийся во всех странах мира (включая Россию) классический безнаковаленочный (типа «Бердан»), мало изменившийся со времени своего создания (1828 г.) (рис. 7.3);

2) капсюль-воспламенитель типа «Боксер» со встроенной наковаленкой (рис. 7.4).

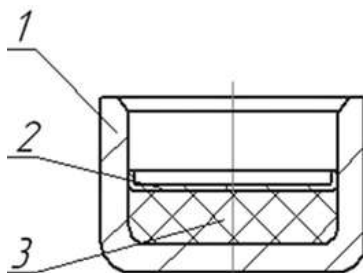


Рис. 7.3

Устройство КВ типа «Бердан»:

1 — оболочка (колпачок); 2 — кружок (средство герметизации); 3 — ударно-воспламенительный состав.

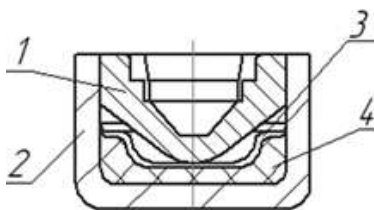


Рис. 7.4

Устройство КВ типа «Боксер»:

1 — наковаленка; 2 — колпачок; 3 — кружок; 4 — ударно-воспламенительный состав.

КВ типа «Бердан» хорошо сочетается с металлической гильзой, выполненной заодно с жесткой наковаленкой (рис. 7.5а). В гильзе для КВ типа «Боксер» наковаленка по понятной причине отсутствует (рис. 7.5б).

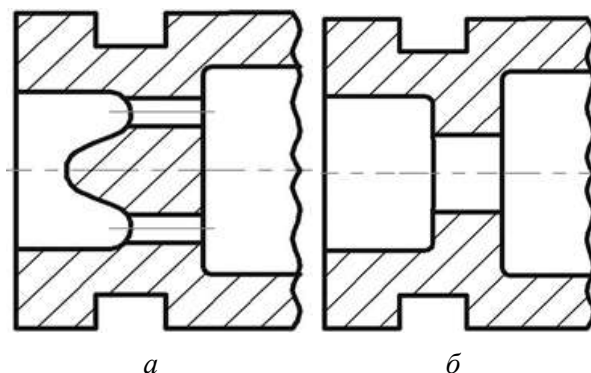


Рис. 7.5

Гильзы под КВ:

a — «Бердан»; *б* — «Боксер».

КВ типа «Боксер» широко применяется в патронах стрелкового оружия зарубежных стран, например в американской автоматической винтовке М16 калибра 5,56 мм «Ремингтон». В отечественной практике данная конструкция КВ применяется в патронах для нарезного спортивно-охотничьего оружия калибра 223, 308, 40 SW и др., а также в патронах калибра 7,62 мм бесшумного пистолета ПС-4, не имеющего массового применения.

КВ рассматриваемого типа крепится в донной части гильзы на прессовой посадке и дополнительно закрепляется лаком. При выстреле в казенной части ствола развивается давление до нескольких десятков МПа и выше. Поэтому материал колпачка должен быть достаточно упругим и достаточно пластичным как в процессе вырубки и штамповки при изготовлении, так и при выстреле. Основным материалом для изготовления колпачков — латунь марок Л68–Л70 (Cu — 68–70%, Zn — 30–32%) в виде лент толщиной 0,80–1,65 мм. Толщина дна определяется величиной давления пороховых газов и зависит также от энергии удара бойка оружия. Под действием удара дно колпачка должно проминаться на определенную величину. При горении капсюльного состава и пороха за счет давления газов колпачок должен увеличиваться в диаметре и плотно прилегать к стенкам отверстия в дне гильзы таким образом, чтобы произошла полная герметизация газов (обтюрация) и они не вылетели в лицо стрелка. Обтюрации способствует острая грань в верхней наружной части колпачка и коническая конструкция верхней внутренней части колпачка. В наружной части доньшка колпачка могут возникать в процессе изготовления (в единичных случаях) микро- и макротрещины, поэтому прежде всего необходим тщательный контроль поступающей для производства латунной ленты.

Металлические колпачки всегда покрывают лаком изнутри и снаружи. Внутри — для повышения адгезии при приклеивании капсюльного состава к дну и стенкам колпачка. Снаружи — в качестве антикоррозионного покрытия. Применяемые лаки — спиртовой шеллачный, шеллачно-канифольный (также на спирте) и фенолополивинилацетальный.

Фольговое покрытие используется для герметизации капсюльного состава в качестве защиты от увлажнения ИВВ и окислителей в составе. Диаметр кружка из фольги должен быть больше внутреннего диаметра колпачка. Со стороны, прилегающей к составу, фольгу лакируют для герметизации просветов. Толщина фольги 3–40 мкм, но может быть и 50–100 мкм. Материал — олово, свинец, бумага, пергамент. В последние годы в некоторых конструкциях КВ капсюльный состав лакируют фторопластовым или другим лаком.

Отдельной темой является конструкция КВ под патроны к гладкоствольному и особенно к спортивному оружию. В отечественной практике сегодня используют три конструкции отечественных КВ, приведенные на рисунке 7.6, под патроны к гладкоствольному оружию [3].

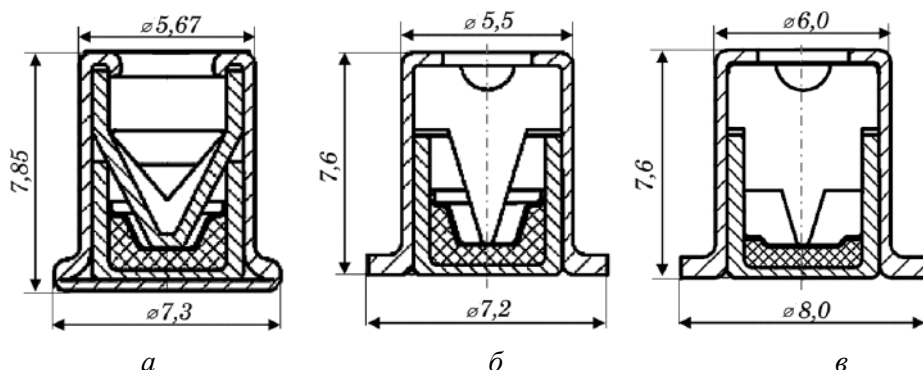


Рис. 7.6

Устройство КВ под патроны к гладкоствольному оружию:

a — КВ типа «Жевело»; *б* — КВ-21; *в* — КВ-22.

КВ типа «Жевело» выпускается как с гремучертутными оржавляющими («Жевело», «Жевеле-М»), так и с неоржавляющими составами («Жевело-Н»), масса навески 50 ± 3 мг.

Недостатками капсюлей-воспламенителей указанного типа («Жевело», «Боксер» КВ-22) являются малые допуски изготовления деталей, особенно наковаленки и оболочки. Отклонения внутреннего диаметра оболочки и габаритов наковаленки в пределах технологического допуска ведут к потере центрации наковаленки [6].

Ударно-воспламенительные составы (УВС) отечественных КВ для охотничьего и спортивного оружия рассчитаны на «тупые» отечественные пороха и зимние условия охоты (-50°C), в связи с чем имеют в составе металлическое горючее. Зарубежные патроны при температуре ниже -10°C отказывают.

7.2.2.2. Капсюли-воспламенители наכולного действия

Капсюли-воспламенители наכולного действия применяются во взрывателях артиллерийских боеприпасов, ручных гранат, в противотанковых минах, в инженерных и других боеприпасах. Конструкций КВ наכולного действия значительно больше, чем КВ ударного действия, как по форме, так и по размерам, что связано с большей применяемостью в различных боеприпасах.

Требования к КВ накольного действия практически аналогичны требованиям к КВ ударного действия. Имеющиеся отличия определяются характером работы КВН. Так, КВ накольного действия в отличие от КВ ударного типа могут иметь малопрочную оболочку, которая служит для удержания КС в момент изготовления и выстрела и должна разрушаться при срабатывании.

Для изготовления оболочек применяется медь марок М2 или М3 ГОСТ 859-2014 и алюминий марок А5 и А6 ГОСТ 11069-2001. Для защиты от коррозии медные оболочки хромируют или никелируют. Толщина оболочек — 0,3–0,5 мм. Масса навески капсульного состава порядка 200 мг.

При применении КВ накольного действия во взрывателях их количество в одном взрывателе может варьироваться от одного до трех и более, при этом их диаметры могут быть от 3 до 6 мм. В зависимости от типов взрывателей, в которых применяются КВ накольного типа, различаются их конструкции. Посадочные места под КВ во взрывателях также различны.

В большинстве случаев рабочий инструмент, осуществляющий накол, представляет из себя конструкцию типа иглы, которая носит специальное название — «жало». Однако имеются КВ накольного действия, в которых капсульный состав подвергается срезающим усилиям, течению под силовым воздействием. В этом случае горячие точки в КС образуются в результате проявления сил трения и сжатия и/или на границе его с оболочкой.

На рисунке 7.7 приведены примеры посадочных мест и конструкций КВ напольного действия во взрывателях типа РГМ и КТМ.

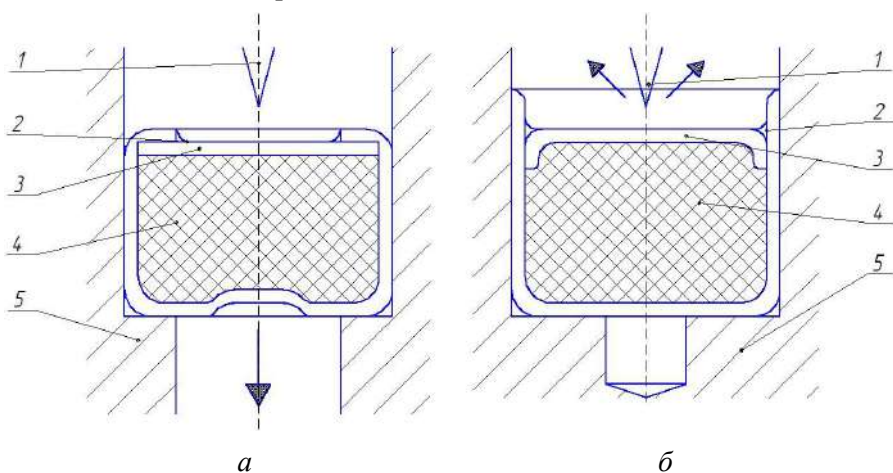


Рис. 7.7

Конструкции КВ напольного действия и их расположение во взрывателях типа РГМ (а) и КТМ (б):

1 — жало; 2 — лакировка; 3 — фольга или чашечка; 4 — капсульный состав; 5 — посадочное место для КВ.

Во взрывателях типа РГМ луч огня выходит при срабатывании КВ в сквозное отверстие, а во взрывателях типа КТМ луч огня направляется в сторону, противоположную движению жала. Глухое отверстие в этом случае необхо-

димо для прохода жала 1, чтобы исключить его разрушение. Все это объясняется особенностями конструкций самих взрывателей.

В качестве покрытия КС применяется медная фольга 3 (рис. 7.7а) толщиной 60–130 мкм или никелированная чашечка 3 (рис. 7.7б). Для герметизации КС от увлажнения и закрепления состава в колпачке места соединения фольги с оболочкой КВ лакируются шеллачным или шеллачно-канифольным лаком. Лакировка производится по периферии или сплошной заливкой фольги. Внутренняя лакировка колпачка КВ, как правило, отсутствует. Кроме основного заряда, капсюли-воспламенители накового действия могут содержать усиливающий пороховой или пиротехнический заряд.

Требования по чувствительности к КВ накового действия:

- не должны срабатывать при свободном падении груза массой 100 г с высоты 0,5 см на жало, стоящее без трения в направляющих по центру КВ;
- должны безотказно срабатывать при падении груза массой 200 г с высоты 5,0–5,5 см.

Для некоторых КВ накового действия требования (значения параметров чувствительности) могут быть другими. Испытания КВ к наколу обычно проводят на электрокопрах.

Время срабатывания КВ зависит от скорости, с которой происходит накол жалом. При скорости накола более 100 м/с практическое время срабатывания КВ стабилизируется на значениях 210–270 мкс. Расход энергии для получения 100% взрывов находится в диапазоне от 10^{-2} до 10^{-1} Дж, при этом примерно третья часть этой энергии расходуется на прокол фольгового или чашечного покрытия.

Кроме требований к КВ, существуют также и требования к жалу:

- достаточно высокая механическая прочность, которая характеризуется твердостью по Роквеллу по шкале В (находится в диапазоне HRB 84 ± 4) или пределом прочности на растяжение $\sigma_B = 650\text{--}750$ МПа;
- достаточно высокая вязкость металла.

Жало изготавливается из стали марок У9А или У10А ГОСТ 1435-99. Сталь содержит в среднем 0,9–1% углерода, буква У показывает, что сталь углеродистая, буква А в конце марки означает, что сталь относится к категории высококачественной.

Капсюли-воспламенители накового действия в момент выстрела и движения снаряда по каналу артиллерийского ствола испытывают значительные нагрузки вследствие действия силы инерции, возникающей при ускорении снаряда:

$$F = p(\pi D^2/4), \quad (7.1)$$

где p — давление пороховых газов на дно снаряда; D — калибр снаряда. Сила F достигает своего максимального значения в момент максимального давления пороховых газов [5]. Исходя из соотношения (7.1), давление на капсюльный состав будет определяться соотношением

$$p_c = p \frac{mD^2}{Md^2}, \quad (7.2)$$

здесь m — масса КС; M — масса снаряда; d — внутренний диаметр оболочки, в которой находится КС.

7.2.2.3. Капсюли-воспламенители электрического действия

Капсюли-воспламенители электрического действия срабатывают за счет преобразования электрической энергии в тепловую (джоулево тепло). В зависимости от способа преобразования электрической энергии в тепловую существуют три типа КВ электрического действия: мостиковые, щелевые, искровые [7, 8].

Из этих трех типов электрических КВ наиболее широко применяются мостиковые электровоспламенители. *Мостиковые электровоспламенители* (рис. 7.8) имеют мостик накаливания из тонкой (чаще всего нихромовой, но применяются и из платиноиридиевой, константановой и молибденовой) проволоочки, окруженный воспламенительным составом. При пропускании тока через мостик он нагревается, и при достижении определенной температуры происходит воспламенение состава. Мостик с воспламенительным составом помещается в гильзу с изолятором. Ток величиной 0,6–4,0 А подается по проводам.

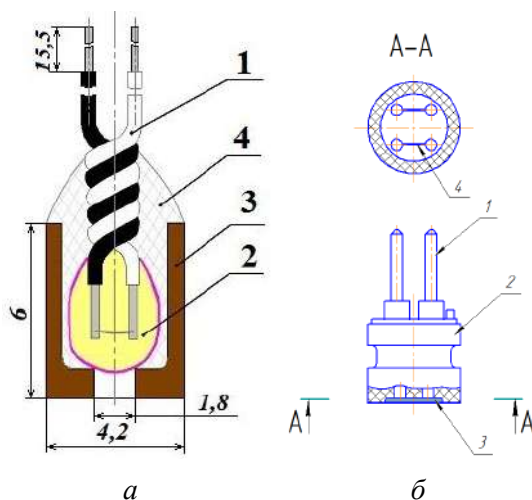


Рис. 7.8

Конструкции электровоспламенителей мостикового типа:

a — электровоспламенитель типа НХ-ПЧ: 1 — выводные провода; 2 — ВС, замешанный на лаке; 3 — пластиковая втулка; 4 — компаунд; b — ЭВ колодочного типа: 1 — штырь; 2 — пластмассовая колодочка; 3 — гнездо колодочки; 4 — мостик накаливания.

Прежде чем рассматривать другие конструкции мостиковых электровоспламенителей, приведем сведения, касающиеся самих мостиков сопротивления и выводных проводов.

Требования к мостикам сопротивления.

Металлические мостики сопротивления, применяющиеся в ЭВ, представляют собой проволоки диаметром 8–80 мкм и длиной от 0,5 до 5 мм в зависимости от назначения электровоспламенителя. Проводники диаметром менее 8 мкм не применяются ввиду трудностей выполнения требования по однородности проволоки.

К проволоке мостиков предъявляются следующие требования:

- высокие антикоррозионные свойства, особенно в части взаимодействия с воспламенительными составами;
- высокое удельное электрическое сопротивление провода мостика $\rho_{уд} > 4 \cdot 10^{-3} [\text{Ом} \cdot \text{м}]$;
- низкий температурный коэффициент сопротивления: $K_T = \rho_{уд} / \Delta T [\text{Ом} \cdot \text{м} / \text{К}]$;
- высокая механическая прочность на разрыв;
- способность надежно скрепляться с выводными проводами пайкой или сваркой;
- доступность, недефицитность металла;
- низкая стоимость.

Наиболее распространенные марки проводников:

- 1) нихром (сплав $\text{Ni}/\text{Cr} = 80/20$), часто применяется сплав со следующей рецептурой: $\text{NiCo} = 70\%$, $\text{Fe} = 15\%$, $\text{Cr} = 15\%$;
- 2) константан: сплав $\text{Cu}/\text{Ni} = 60/40$;
- 3) платино-иридиевый сплав $\text{Pt}/\text{Ir} = 85/15$ или $90/10$;
- 4) вольфрам;
- 5) медь;
- 6) молибден;
- 7) золото.

Основные характеристики вышеуказанных металлов приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1

Основные энергетические характеристики металлов проводников

№	Материал	$\rho_{уд} \cdot 10^3, \text{Ом} \cdot \text{м}$	$K_T, \text{Ом} \cdot \text{м} / \text{К}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
1	Нихром (80/20)	11	0,0150	1400
2	Константан	4,8	0,0004	1260
3	Pt/Ir	4,4	0,0270	1820
4	Вольфрам	0,55	0,50	3410
5	Медь	0,155–0,175	0,0120	1083
6	Молибден	0,52	0,037	2620
7	Золото	0,22–0,24	0,37	1063

Каждый сплав или металл имеет свои достоинства и недостатки с точки зрения электрических характеристик и эксплуатационных свойств. Так, удельное электрическое сопротивление нихрома в среднем в 66,5 раз выше, чем у меди. Платино-иридиевый сплав благодаря высокой коррозионной устойчиво-

сти используется для боеприпасов для изготовления мостиков длительного хранения, он легко и надежно припаивается к подводящим проводам, но имеет высокую стоимость (как и золото, которое применяется для мостиков в США). Константан обладает меньшей коррозионной стойкостью, малым значением $R_{уд}$ по сравнению с нихромом, но легко припаивается к подводящим проводам. Наиболее эффективен с точки зрения критерия «качество — стоимость» нихром, который чаще всего применяется для мостиков сопротивления ЭВ, но затруднена его пайка с подводящими проводами.

Выводные провода.

В качестве материалов для подводящих проводов используется медь (из нее изготавливаются провода диаметром 0,5 мм с удельным сопротивлением $R_{уд} = 0,09 \text{ Ом/м}$) и сталь (провода диаметром 0,6 мм, $R_{уд} = 0,4\text{--}0,5 \text{ Ом/м}$). Хотя стальные провода и покрывают цинком или оловом, но тем не менее они не предназначены для влажных условий. Для гражданских изделий применяют одножильные провода, для военных чаще всего многожильные. В качестве изоляции используются водостойкие ПВХ, ПЭВД, эмаль (как правило для работы в диапазоне $\pm 60^\circ\text{C}$), но также применяется и шелковая изоляция. Наиболее употребительные провода — длиной от 2–2,5 м и до 6 м в гражданской промышленности и 0,06–0,12 м в военной промышленности.

Типы крепления мостика.

Применяются два типа крепления: эластичное и жесткое. В гражданской промышленности эти два типа применяются одинаково успешно. Жесткое крепление отличается четкой фиксацией длины проволоочки, соответственно, меньшим разбросом значений сопротивления мостиков. Оно изготавливается на автоматизированном оборудовании.

Эластичное крепление мостиков производится вручную, допускается разброс мостиков по сопротивлению в два раза, но считается, что при ручной пайке прочность крепления выше. В военной промышленности большинство мостиков паяется вручную.

Продолжим рассмотрение конструкций электрических воспламенителей. Наиболее простыми в изготовлении и эксплуатации электровоспламенителями этого типа являются малогабаритные изделия серий НХ и МБ, которые разработаны более 60 лет назад для взрывателей БП (серия НХ). Электровоспламенители группы МБ предназначены для воспламенения пиротехнических составов и порохов, некоторые из них, например МБ-2Н, используются также в гражданской технике для воспламенения пиротехнических фейерверочных составов [9]. Серия НХ отличается от серии МБ тем, что вместо воспламенительных составов применяется ТНРС различных типов, замешанный на лаке. ТНРС, являясь псевдо-ИВВ, обладает большей чувствительностью к нагреву мостика накаливания и более высокой скоростью срабатывания.

Типовая конструкция изделия типа НХ-ПЧ (рис. 7.8а) представляет собой два скрученных провода, на которые напаян мостик накаливания из нихрома, константана. Далее эту сборку покрывают воспламенительным составом, замешанным на лаке. Несмотря на свою простоту, конструкции МБ и НХ имеют ряд недостатков:

— при нанесении составов, замешанных на лаке, при высыхании лака могут образовываться пустоты, в том числе и полости, непосредственно окружающие мостик накаливания, что негативно сказывается на надежности срабатывания изделия. Кроме того, диагностика такого вида брака связана с техническими сложностями;

— метод нанесения ВС на лаке связан с низкой точностью дозирования состава и неоднородностью распределения компонентов состава, что также негативно сказывается на надежности изделия. Такой вид брака диагностировать еще сложнее, чем пустоты и полости;

— из-за особенности конструкции выводных проводов проблематично добиться точности длины мостика накаливания, что влечет за собой большой разброс значений сопротивления изделий даже в пределах одной партии;

— конструкции таких ЭВ чрезвычайно опасны к электромагнитным наводкам (особенно изделия группы НХ) и не имеют действенной конструктивной защиты от зарядов статического электричества (ЗСЭ);

— технология изготовления таких изделий требует колоссальных затрат ручного труда и имеет в своем составе много особо опасных операций, что сказывается на стоимости изделий.

Для того чтобы избавиться от указанных недостатков малогабаритных мостиковых электровоспламенителей (технического и технологического характера), были разработаны плоские ЭВ на печатных платах (так называемые шпальные ЭВ). В настоящее время разработано более 15 типоразмеров таких изделий.

Основу всех изделий составляет фольгированная стеклотекстолитовая плата толщиной от 0,3 до 2 мм. На фольге формируется рисунок определенной формы, содержащий контактные площадки, разрядники для защиты от ЗСЭ, специальные усиливающие зоны, зоны, контактирующие с составом, и т. д. На платы устанавливаются энерговыделяющие элементы (проволочный или пленочный мостик, полупроводниковый кристалл) и на специальном связующем наносится воспламенительный состав.

На рисунке 7.9 представлен один из первых представителей ЭВ на печатных платах (шпального типа) — ЭВ-Ш-4, предназначенный для применения в качестве теплового источника тока во взрывателях [9].

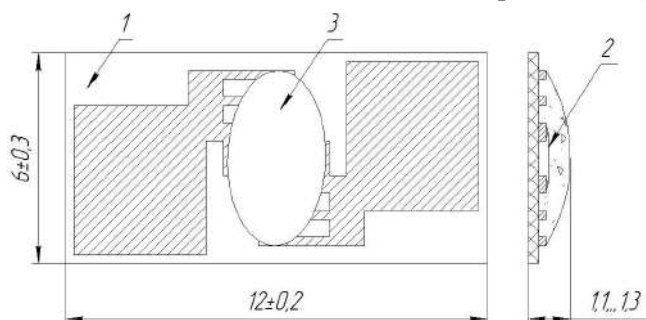


Рис. 7.9

Конструкция ЭВ-Ш-4:

1 — печатная плата с металлизацией; 2 — мостик накаливания; 3 — ТНПС.

Достоинствами ЭВ шпального типа являются:

- малые габариты по высоте при сохранении всех боевых свойств;
- проводники, расположенные на жесткой печатной плате, позволяют паять мостики накаливания с минимальным разбросом электрического сопротивления;
- низкая трудоемкость изготовления и дешевизна;
- организация массового производства изделий с возможностью автоматизации многих операций;
- возможность применения более технологичных способов пайки и сварки (поверхностный монтаж, лазерная сварка);
- возможность организации автоматизированной сборки при установке в объект применения;
- миниатюризация изделия в целом.

Существует ряд моделей электровоспламенителей с печатными платами, конструкция которых отличается от конструкции ЭВ-Ш-4, например электровоспламенитель ЭВ-СН (рис. 7.10). Особенностью данного изделия является повышенная механическая прочность, для чего заряд ВВ помещенный во втулку, закрыт чашечкой.

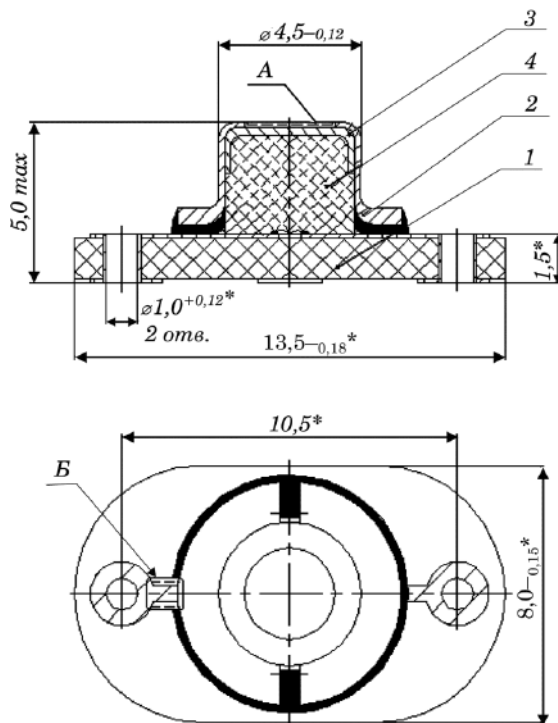


Рис. 7.10

Конструкция ЭВ-СН:

1 — печатная плата; 2 — металлическая втулка; 3 — чашечка; 4 — заряд ИВВ.

В случае необходимости задействования ЭВ от импульса микроволнового излучения на печатной плате путем металлизации формируется принимающая антенна. Конструкция такого ЭВ на печатной плате приведена на рисунке 7.11.

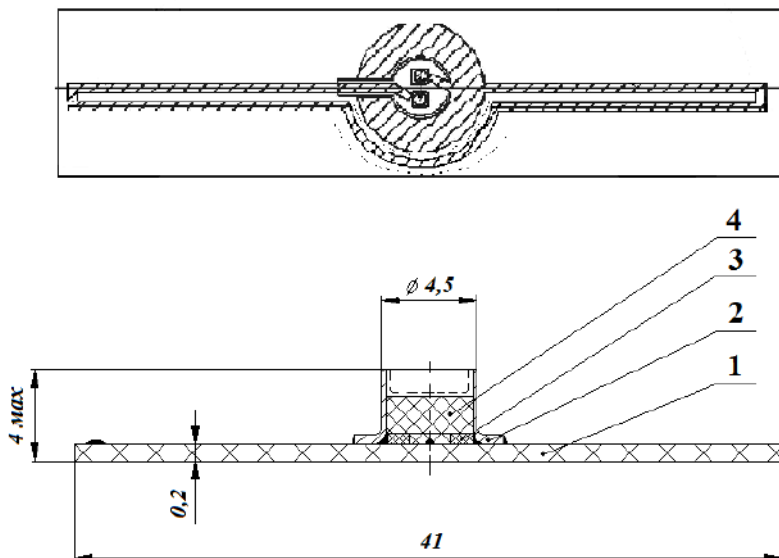


Рис. 7.11

Конструкция ЭВ с принимающей антенной:

1 — печатная плата с принимающей антенной; 2 — металлическая втулка; 3 — картонное кольцо; 4 — ВВ.

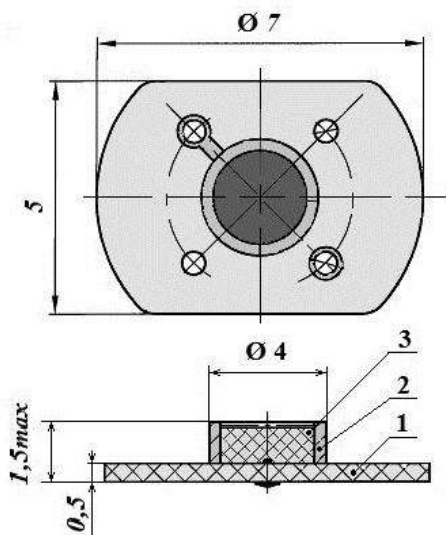


Рис. 7.12

Конструкция ЭВ-44:

1 — печатная плата; 2 — втулка; 3 — ИВВ.

Примером такой возможности служит конструкция одного из самых миниатюрных электровоспламенителей на печатной плате — ЭВ-44 (рис. 7.12). ИВВ в ЭВ-44 наносится на плату методом прессования. Внутренний диаметр втулки — 2,8 мм.

Развитие электрических средств инициирования мостикового типа, как электродетонаторов (в конструкции которых так или иначе объединены электровоспламенители и капсулы-детонаторы), так и электровоспламенителей, привело к появлению изделий колодочного типа.

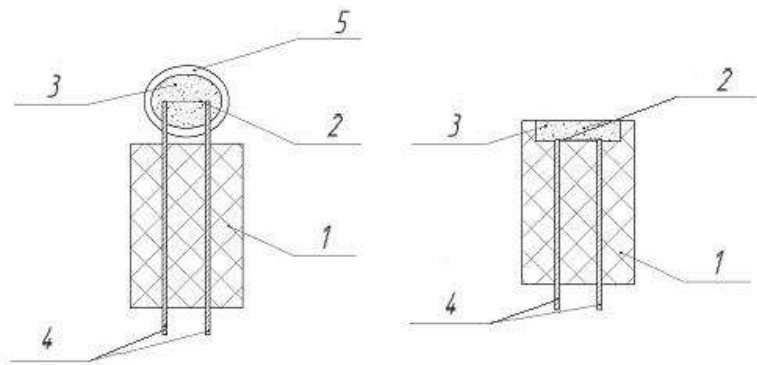


Рис. 7.13

Конструкции мостиковых электровоспламенителей колодочного типа:

1 — колодочная часть ЭВ; 2 — мостик; 3 — воспламенительный состав; 4 — электроды; 5 — токопроводящее покрытие.

Электровоспламенитель колодочного типа (рис. 7.86, 7.13) представляет собой колодочку из прессматериала с жестко впрессованными в нее выводными проводниками. На проводники напаивается мостик накаливания (или несколько мостиков). Далее колодочка устанавливается в металлический корпус. При необходимости корпус закрывается металлической чашечкой. На рисунке 7.14 приведены изготовленные методом компрессионного прессования колодочки с проводами из порошкового фенопласта марки СП 1-342-02 (ТУ2253-083-05015227-2001).



Рис. 7.14

Колодочки из фенопласта СП 1-342-02

Щелевые электровоспламенители (рис. 7.15) также срабатывают за счет джоулева тепла. Однако роль мостика выполняет сам воспламенительный состав, в который добавляется металлическое горючее (например, алюминиевый порошок, ацетиленовая сажа или графит). Для срабатывания щелевых воспламенителей требуется подача относительно небольшого напряжения 40–50 В при величине воспламеняющего тока 0,8–2,0 А. Однако уже в работе [7] (год издания — 1945) отмечалось, что щелевые электровоспламенители имеют весьма ограниченное применение вследствие их большой чувствительности, приводящей к срабатыванию от блуждающих токов и зарядов статического электричества. В настоящее время этот тип электровоспламенителей не применяется. Тем не менее идея применения токопроводящего состава в последние годы находит применение в попытках создания электродетонаторов с малочувствительными бризантными взрывчатыми веществами [10, 11].

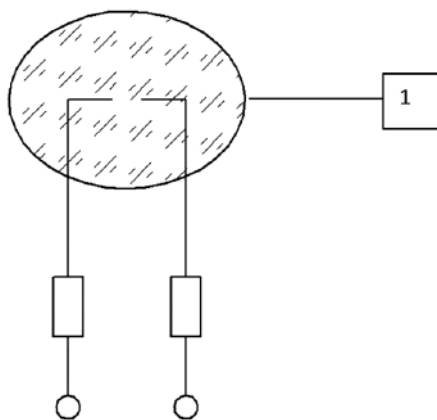


Рис. 7.15

Щелевой электровоспламенитель:

1 — токопроводящий воспламенительный состав.

Искровые электровоспламенители (рис. 7.16) срабатывают за счет электрической искры, возникающей в искровом промежутке между разомкнутыми проводниками, находящимися в воспламенительном составе, не проводящем электрический ток, при подаче импульса напряжения. Для срабатывания искровых электровоспламенителей требуется подача напряжения 3–5 кВ.

Основное достоинство искровых электровоспламенителей (ИЭВ) заключается в весьма малом времени срабатывания (0,5–5 мкс) и более высокой безопасности по сравнению с мостиковыми электровоспламенителями к зарядам статического электричества. Кроме того, искровые ЭВ отличаются высокой надежностью в том смысле, что не существует опасности обрыва мостика при хранении и транспортировке.

Однако ИЭВ обладают и недостатками, а именно:

— высокой чувствительностью к случайным электрическим импульсам, что вынуждает закорачивать искровые электровоспламенители при хранении и транспортировке;

- трудностью изготовления и соблюдения точного зазора между электродами при серийном изготовлении ИЭВ;
- сложностью контроля качества ИЭВ неразрушаемыми методами.

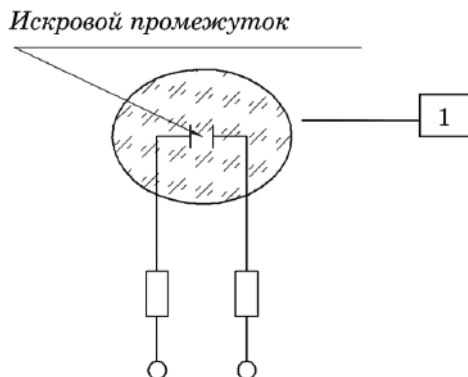


Рис. 7.16

Искровой электровоспламенитель:

I — воспламенительный состав.

В силу того, что искровые средства инициирования (электровоспламенители и электродетонаторы) находят все большее применение в боеприпасах вероятного противника, рассмотрим более подробно *типовые схемы искровых электровоспламенителей и физические основы их принципа действия*. Кроме принципиальной схемы искрового электровоспламенителя (ИЭВ), приведенной на рисунке 7.16, существуют еще четыре конструктивные схемы искровых ЭВ (рис. 7.17).

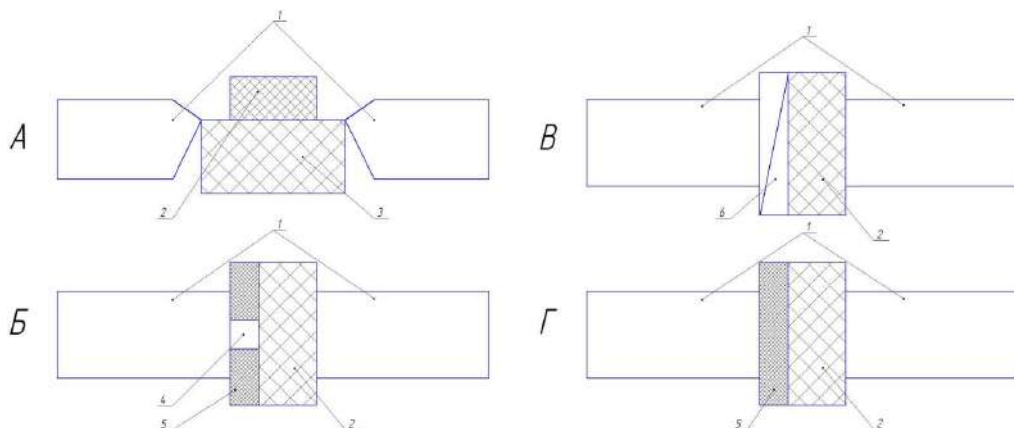


Рис. 7.17

Типовые схемы искровых ЭВ:

I — электроды; 2 — ВС (ИВВ, БВВ); 3 — «искрящий слой»; 4 — воздушный промежуток; 5 — диэлектрик; б — нелинейное сопротивление.

Рассмотрим принцип действия ИЭВ, конструктивная схема которого представлена на рисунке 7.16. В данном случае мы рассматриваем (как было

сказано выше) ВС, не проводящий электрический ток, т. е. диэлектрик. Теоретически, вместо (в качестве) воспламенительного состава может быть индивидуальное ИВВ, псевдо-ИВВ (например, ТНРС, как у ЭВ серии НХ) или индивидуальное БВВ или бризантный взрывчатый состав. В двух последних случаях мы будем иметь дело не с ЭВ, а с электродетонаторами.

Существующие представления об инициировании взрывчатых превращений (горения или детонации в случае ЭД) в воспламенительных составах и взрывчатых веществах высоковольтным (искровым) электрическим разрядом сводятся к двум механизмам. Первый, тепловой механизм, связан с совместным действием нагрева и ударной волны [10–12]. При подаче на электроды импульса высокого напряжения в диэлектрике (ВС/ВВ), в зависимости от его *электрической прочности* (наиважнейший фактор), расстояния между электродами, их геометрической формы и материала [12–14], при определенном значении напряжения возникает пробой: между электродами возникает так называемая искра — тонкий канал плазмы диаметром ~ 1 нм. В плазменном канале выделяется чрезвычайно высокая концентрация энергии. Поэтому температура плазмы составляет примерно 10^4 К. Резкое повышение температуры, а следовательно (в соответствии с уравнением состояния), и давления приводит к образованию в заряде ВС/ВВ ударной волны (сильной или слабой в зависимости от количества энергии, закачанной в канал), расходящейся от канала плазмы. Ударная волна и сильный разогрев состава / вещества обеспечивает возбуждение процесса взрывчатого превращения (горения или одного из режимов детонации).

Второй механизм предполагает нетепловой способ возбуждения детонационных процессов и отводит основную роль быстрым реакциям возбужденных частиц [14, 15], которые появляются в составе / веществе на завершающей стадии пробоя.

Как мы уже отметили, важнейшей характеристикой состава с точки зрения искрового инициирования является его электрическая прочность. Большинство индивидуальных БВВ являются хорошими диэлектриками и обладают как высокой электрической прочностью, так и небольшой тепловой чувствительностью по сравнению с ИВВ. Иницирующие ВВ (в том числе и псевдоиницирующие) обладают меньшей электрической прочностью и высокой тепловой чувствительностью. Тем не менее для того чтобы иметь приемлемый бортовой источник высокого напряжения, необходим минимально рациональный зазор между электродами. В реальных изделиях зазор между электродами составляет 100–400 мкм. При таком зазоре для придания изделиям в партии одинаковой чувствительности к импульсу высокого напряжения в ВВ не должно быть примесей, снижающих однородность ВВ, и влажность продукта должна быть постоянна в течение всей рабочей смены. В узких зазорах примеси (особенно диэлектрические) играют важнейшую роль с точки зрения однородности срабатывания изделий. Увеличение зазора требует более высокого напряжения пробоя и, соответственно, более мощного источника тока высокого напряжения. Снижение электрической прочности ВВ можно осуществить путем введения в него высокодисперсной проводящей добавки, например коллоидного графита или металла.

Индексом *A* на рисунке 7.17 обозначена принципиальная схема ИЭВ, в котором на диэлектрический материал (ИВВ или БВВ) 2 нанесен «искрящий слой» 3, например на диэлектрический материал фотографическим способом наносят коллоидное серебро, засвечивают, проявляют и закрепляют. При наличии высокого потенциала между электродами ведет себя как микропроводник. Так как между близко расположенными частицами, проводимость которых выше проводимости базового диэлектрика ВВ, в соответствии с теорией теплового пробоя Вагнера [16] образуются каналы повышенной проводимости длиной в несколько микрон. При подаче на электроды электрического напряжения U в этих каналах начинает течь ток и выделяется джоулево тепло. В темноте под микроскопом такие микроканалы видны как искорки свечения, количество и яркость которых пропорциональны приложенному напряжению. Каждая такая искорка может оказаться горячей точкой с достаточной выделяемой энергией (джоулевым теплом). И в соответствии с теорией горячих точек с этих искорок начнется процесс инициирования ВВ.

Индексом *B* обозначена схема, по которой между электродами 1 расположены ВВ 2 и инертный диэлектрик 5 с отверстием для образования точного фиксированного зазора, заполненного воздухом, электрическая прочность которого намного ниже прочности диэлектрика. Таким образом, пробой возникает не в любом слабом месте по электрической прочности, а в строго определенной локации. Однако необходимо отметить, что электрическая прочность воздуха достаточно высока (2,7–3,3 МВ/м [16]), поэтому толщина инертного диэлектрика должна быть достаточно малой, чтобы иметь на борту БП приемлемый источник высокого напряжения.

Индексом *B* обозначена схема, в которой между электродами последовательно размещены ВВ 2 и нелинейное сопротивление 6, имеющее при малом потенциале высокое электрическое сопротивление, но которое снижается на порядки и более при повышении электрического напряжения между электродами.

Индексом *Г* обозначена схема с последовательно расположенными ВВ 2 и диэлектриком 5.

Все схемы в той или иной степени реализованы на практике.

Независимо от принципа использования электрической энергии электро-воспламенители обеспечивают различное время передачи воспламенительного импульса. По этому признаку они подразделяются на два вида:

1. мгновенного действия (милли-, микросекунды);
2. замедленного действия (сотые доли секунды, десятки секунд и более).

По применению ЭКВ на практике подразделяются на три типа: подрывные, патронные и трубочные.

Подрывные применяются в подрывном деле для приведения в действие цепей взрывателя инженерных боеприпасов и подрывных зарядов в различных отраслях промышленности.

Патронные электрические капсулы-воспламенители используются в ствольной артиллерии, в реактивных системах для воспламенения метательных и ракетных зарядов.

Трубочные электрические капсюли-воспламенители применяют во взрывателях и взрывательных устройствах различных боеприпасов и боевых частей.

Все три типа указанных электрических капсюлей-воспламенителей преимущественно мостикового типа. Как было сказано выше, они отличаются друг от друга габаритами, формой, способом крепления мостика, электрическими параметрами. Например, трубчатые электрические капсюли-воспламенители имеют жесткое крепление мостика, исключающее его обрыв под действием сил инерции в момент выстрела. С целью повышения надежности действия производится обычно дублирование электровоспламенителей в одном изделии.

Следует помнить, что при применении электровоспламенителей мостикового типа так же, как и для щелевых ЭВ, существует вероятность преждевременных взрывов под действием блуждающих токов.

Блуждающие токи могут иметь гальваническое и электростатическое происхождение, возникать из-за наводок от электромагнитных полей и из-за утечек из электрических сетей. Гальванические токи являются постоянными; токи, наводимые электромагнитными полями, — переменными высокой частоты; токи утечки, как правило, — переменными низкой частоты.

Срабатывание мостикового ЭВ под действием блуждающего тока гальванического происхождения, наведенного тока и тока утечки происходит по тепловому механизму за счет джоулева тепла, выделяющегося на мостике. При воздействии электростатических разрядов возможно срабатывание как по тепловому механизму (разряд по схемам рис. 7.18а и 7.18б), так и за счет искрового пробоя между мостиком и корпусом (гильзой) изделия через воспламенительный состав (разряд по схемам рис. 7.18в и 7.18г).

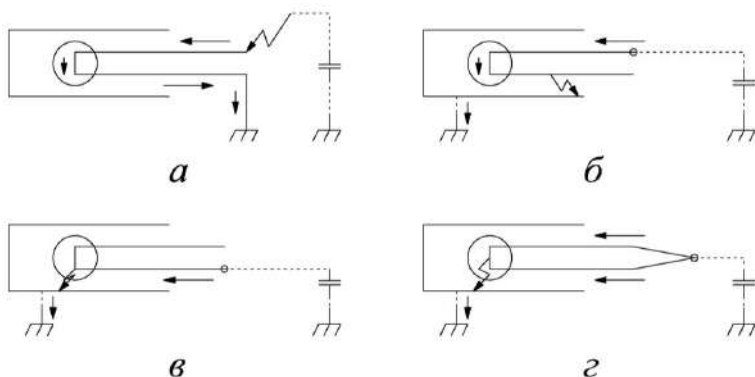


Рис. 7.18

Схемы разряда статического электричества

В качестве критерия стойкости к блуждающим токам электростатического происхождения принято использовать параметры разряда конденсатора. Согласно наиболее жесткой отечественной норме, изделие должно выдерживать разряд конденсатора емкостью 200 пФ, заряженного до напряжения 25 кВ, через резистор сопротивлением 500 Ом. Данная норма считается предельной для

случая накопления статического электричества на человеке, но в природе вполне возможны существенно более опасные электростатические разряды.

Стойкость ЭВ к блуждающим токам, вызываемым низкими значениями электрических потенциалов, оценивают по величине безопасного тока. Под ним понимается верхний предел электрического тока, который, проходя через электровоспламенительный узел без ограничения времени, не вызывает его срабатывания. Как правило, длительность пропускания тока ограничивают пятью минутами.

В США требование по безопасному току дополнено требованием по безопасной рассеиваемой мощности.

Существование двух механизмов срабатывания ЭВ под действием блуждающих токов обусловило развитие двух направлений защиты от несанкционированных электрических воздействий.

Наиболее эффективный способ борьбы с искровым пробоем через воспламенительный состав состоит в создании специального защитного разрядного промежутка (рис. 7.19), пробивное напряжение которого меньше, чем напряжение пробоя между гильзой и мостиком через воспламенительный состав.

В качестве дополнительной меры, увеличивающей пробивное напряжение в зоне размещения воспламенительного состава, с конца 60-х годов прошлого века применяется предложенная фирмой «Шаффлер» (Австрия) втулка из изоляционного материала, окружающая воспламенительную головку (рис. 7.19).

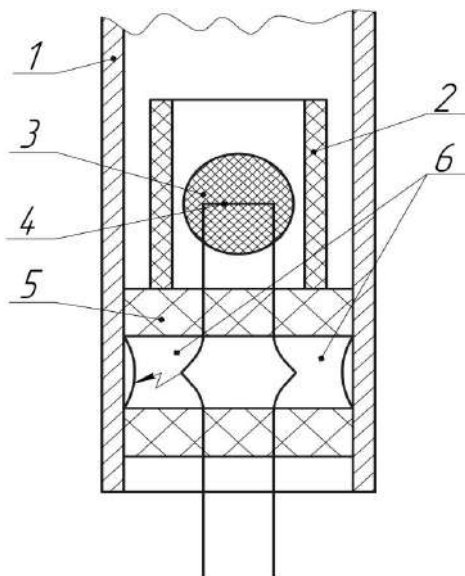


Рис. 7.19

Электровоспламенительное устройство с разрядным промежутком:

1 — корпус; 2 — втулка из изоляционного материала; 3 — воспламенительный состав; 4 — мостик; 5 — колодка; 6 — разрядный промежуток.

В отечественной практике имеются электровоспламенительные устройства со встроенными модулями электрической защиты, снижающие вероятность срабатывания ЭВ от различных электромагнитных помех и наводок. Как пример — электровоспламенитель ЭВ-3-1, который разработан для зажигания реактивного двигателя авиационной ракеты (рис. 7.20).

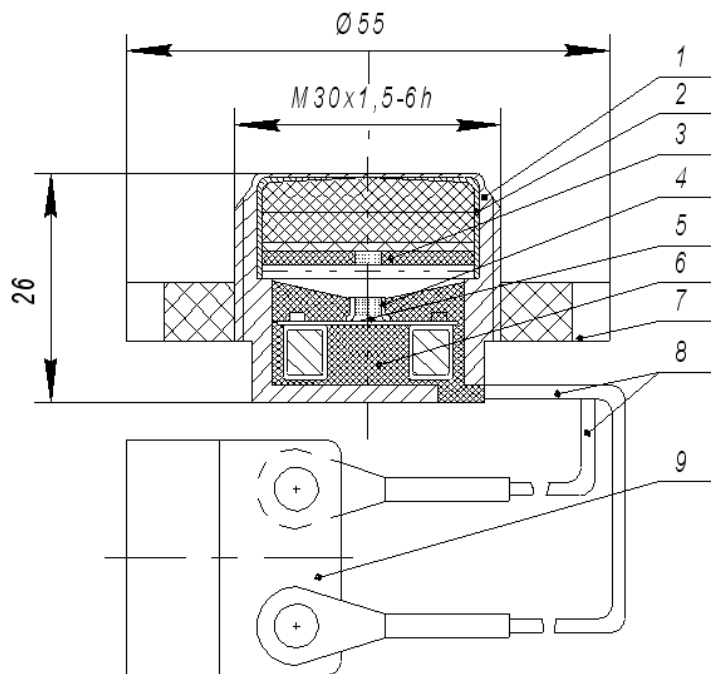


Рис. 7.20

Электровоспламенитель ЭВ-3-1:

1 — корпус; 2 — колпачок; 3 — картонное кольцо; 4 — втулка; 5 — мостик; 6 — модуль электронный ЗТВ; 7 — фланец; 8 — провода с наконечниками; 9 — закорачивающая скоба.

Наряду с разрядным промежутком и встроенными модулями широко распространены такие способы защиты, как покрытие воспламенительного состава электровоспламенительных узлов токопроводящим слоем (рис. 7.13), например лаком с окисью железа, контактирующим с электродами. Применяют использование токопроводящих добавок в материале колодочной части ЭВУ, через которую проходят электроды, и соединение электродов полупроводниковым клином. При воздействии напряжения более 1 кВ данные способы обеспечивают шунтирование мостика и создание электрической связи между электродами и корпусом (гильзой). В результате снижается вероятность срабатывания ЭСИП как по тепловому механизму, так и искровому. Меньшая эффективность защиты, обеспечиваемая данными способами по отношению к разрядному промежутку, обуславливается большим разбросом электрических характеристик токопроводящих добавок и материалов.

Способы защиты от срабатывания по тепловому механизму можно разделить на универсальные, эффективность которых не зависит от частоты блуждающего тока, и специальные, рассчитанные на определенный диапазон частот.

Наиболее распространенный и достаточно универсальный способ состоит в увеличении диаметра мостика. Физическое обоснование этого способа следует из следующего соотношения, которое можно получить, приняв, что все джоулево тепло, выделяемое при прохождении тока по мостику, затрачивается на его нагрев:

$$T = T_0 + \frac{16\rho}{c\gamma\pi^2 d^4} I^2 t,$$

где I — ток в мостике; t — длительность прохождения тока; ρ — удельное сопротивление материала мостика; c — удельная теплоемкость материала мостика; γ — плотность материала мостика; d — диаметр мостика; T — температура, до которой нагрет мостик; T_0 — начальная температура мостика.

Аналогичный эффект, как следует из приведенного соотношения, имеет место при использовании в мостиках материалов с малым удельным сопротивлением, большой плотностью и теплоемкостью, то есть с большим значением соотношения $c\gamma/\rho$. Но возможности применения данного метода ограничены из-за незначительного количества материалов, пригодных для мостиков накаливания. Как правило, выбор сводится к нихрому, константану и платино-иридиевому сплаву. Наибольшие значения безопасного тока обеспечивают мостики из константана и платино-иридиевого сплава, имеющих соотношение $c\gamma/\rho$ в 2,5 раза большее, чем нихром. У чистых металлов соотношение $c\gamma/\rho$ может быть намного больше, однако их применение проблематично из-за сильной зависимости сопротивления от температуры, приводящей к большой разновременности срабатывания ЭСИП, взрываемых в группах. В отечественной практике мостик из чистого металла — молибдена — использован только в конструкции электродетонаторов ЭД-3-ИМ, имеющих безопасный ток 1 А при рассеиваемой мощности около 0,1 Вт.

7.2.2.4. Фрикционные капсули-воспламенители

Капсули-воспламенители фрикционного, или терочного, действия в настоящее время имеют весьма ограниченное применение: в основном в пиротехнике для воспламенения стопина, а также в подрывном деле для воспламенения бикфордовых шнуров. Ранее (в первой половине XX в.) они применялись в артиллерийских вытяжных трубках и ручных гранатах [7]. Последними крупносерийными образцами ручных гранат с подобными запалами стали гранаты М-24 и М-39 производства Германии. Среди основных преимуществ данной схемы воспламенения можно назвать: малую массу, дешевизну в изготовлении, бесшумность срабатывания, простоту налаживания крупносерийного производства на базе невоенных заводов. К недостаткам относится низкая надежность и чувствительность к влаге.

КВ фрикционного действия представляют собой колпачок 1 с запрессованным в него чувствительным к трению капсульным составом 2, в котором имеется канал для терки (рис. 7.21).

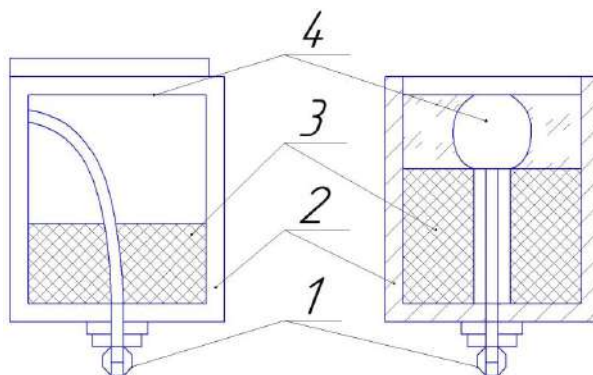


Рис. 7.21

Фрикционный капсюль-воспламенитель:

1 — терка; 2 — оболочка; 3 — терочный капсюльный состав; 4 — вытяжное кольцо.

Рецептура терочных составов включает различные чувствительные к трению смеси. Но основное применение нашли тройные смеси: красный фосфор, хлорат калия, сульфид сурьмы, дополненные несколькими технологическими добавками, например гуммиарабиком, мездровым клеем, диоксидом марганца, стеаратом алюминия и пр. Функция добавок сводится к улучшению влагостойкости состава, повышению стабильности горения и предотвращению расслоения компонентов при нанесении состава на корпус колпачка. Состав наносится в виде пасты, все компоненты смешиваются во влажном виде. Увлажнение может производиться как просто водой, так и смесью органических растворителей. Последний вариант более пожароопасен из-за паров органики, но позволяет обходиться без диспергирующих добавок и ускоряет сушку. После высушивания масса становится очень чувствительной к трению и другим видам механического воздействия.

Наиболее употребительный состав для фрикционных капсюлей-воспламенителей до 1945 г. имел следующую рецептуру: KClO_3 — 60%, Sb_2O_3 — 30%, S — 10% [6]. Могли также употребляться и многие гремучертутно-хлоратные составы, принятые для снаряжения капсюлей-воспламенителей ударного действия. После запрессовки капсюльный состав лакируют для защиты от атмосферной влаги.

Можно отметить, что история военного применения фрикционных (терочных) воспламенителей закончилась.

7.2.2.5. Капсюли-воспламенители пневматического действия

В капсюлях-воспламенителях пневматического действия разогрев капсюльного состава осуществляется за счет подъема температуры в объеме капсюля при адиабатическом сжатии газа (воздуха). Наибольшее применение получили КВ пневматического действия во взрывателях для боеприпасов к минометам. Устройство КВ пневматического действия приведено на рисунке 7.22.

Воспламенитель состоит из ударника 1, имеющего в своей расширенной части цилиндрическую камеру для сжатия воздуха.

Камора закрывается снизу неподвижным поршнем 2 и кожаным обтюрирующим колечком 3, прижимаемым к поршню втулкой 4. Внутри втулки 4 запрессованы: пороховой усилитель 5 и столбик ТНРС 6. В центральном канале поршня помещены пороховые усилители 7, передающие огонь или пороховой петарде, или непосредственно капсюлю-детонатору.

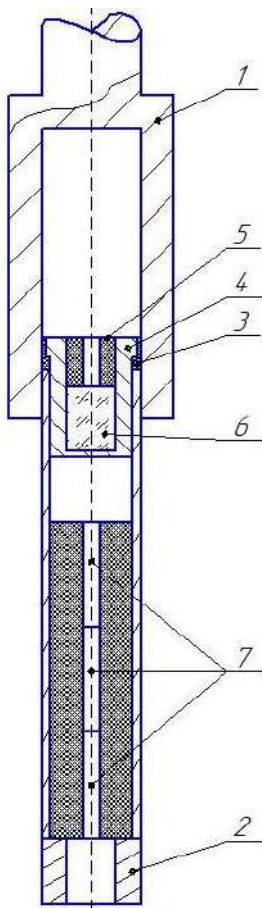


Рис. 7.22

Капсюль-воспламенитель пневматического действия:

1 — ударник; 2 — поршень; 3 — обтюрирующее кольцо; 4 — втулка; 5 — пороховой усилитель; 6 — ТНРС; 7 — усилители.

Проведем оценку изменения объема воздуха для мгновенного срабатывания КВ, приведенного на рисунке 7.22.

Известно, что для практически мгновенного воспламенения стифната свинца (ТНРС) необходимо, чтобы температура его нагрева была 330°C . В соответствии с уравнением Пуассона для адиабатического процесса сжатия реальных газов

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (7.3)$$

где $V_{1, 2}$ — начальный и конечный объемы воздуха соответственно; $T_{1, 2}$ — начальная и конечная температуры воздуха; $\gamma = c_p/c_v = 1,4$ — показатель адиабаты для воздуха; $c_{p, v}$ — удельная теплоемкость при постоянном давлении и объеме соответственно. Подставляя в (7.3) $T_1 = 293\text{K}$ и $T_2 = 623\text{K}$, получим $V_2/V_1 \approx 14,055$.

КВ пневматического действия имеют ряд достоинств и недостатков. К достоинствам можно отнести простоту конструкции и отсутствие жала, к недостаткам — наличие малоинерционного поршня и негерметичность.

7.2.2.6. Снаряжение капсюлей-воспламенителей

Рассмотрим типичный процесс снаряжения капсюля-воспламенителя трехкомпонентным (бертолетова соль (хлорат калия KClO_3), антимоний (Sb_2S_3) и ИВВ (гремучая ртуть $\text{Hg}(\text{CNO})_2$) капсюльным составом. Технологический процесс изготовления КВ состоит из двух последовательных потоков:

- приготовления капсюльного состава;
 - снаряжения капсюльного состава в оболочку и окончательной отделки.
- Технологический процесс приготовления капсюльных составов.*

Схема технологического процесса приготовления капсюльного состава (КС) состоит из четырех потоков:

- 1) подготовки бертолетовой соли;
- 2) подготовки горючего (антимония);
- 3) синтеза продуктов ИВВ (сама подготовка ИВВ отсутствует, так как ИВВ необходимой дисперсности и состава поступает из химического цеха синтеза инициирующих взрывчатых веществ);
- 4) смешения (изготовления) капсюльного состава.

Операции подготовки бертолетовой соли.

Бертолетова соль является наиболее распространенным окислителем для капсюльных составов и требует тщательной подготовки ввиду того, что техническая соль содержит механические и химические примеси, и кроме того, необходимо получение KClO_3 определенной дисперсности. Практически неизбежно в составе технической соли KClO_3 присутствует бромат калия KBrO_3 , который присутствует в сырье для синтеза бертолетовой соли. Бромат калия снижает химическую стойкость и не допускает длительного срока хранения капсюльного состава в снаряженном капсюле. Поэтому массовая доля бромата калия в бертолетовой соли должна составлять менее 0,005%. В большинстве технических требований недопустимы даже следы броматов при стандартном качественном анализе. Физико-химический процесс очистки KClO_3 от броматов основан на различной растворимости бромата и хлората калия в воде.

Процесс подготовки хлората калия опасен, так как присутствие следов органики в сухом веществе (KClO_3) резко повышает его чувствительность к механическим воздействиям, поэтому на всех операциях следят за чистотой тех-

нологического оборудования. Аппаратурная схема подготовки хлората калия приведена на рисунке 7.23. Рассмотрим пооперационно подготовку KClO_3 .

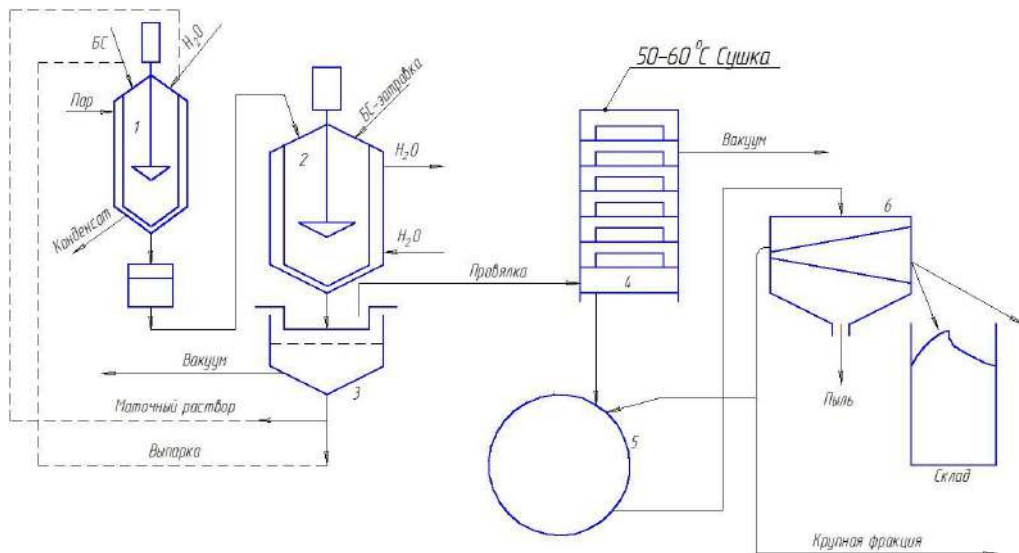


Рис. 7.23

Аппаратурная схема подготовки хлората калия

1 — растворение хлората калия.

Растворение хлората калия ведут в аппарате 1 из нержавеющей стали, снабженном мешалкой. Аппарат имеет рубашку для греющего пара при давлении $\sim 0,1$ МПа. Растворимость солей в воде приведена в таблице 7.2 в граммах безводного вещества на 100 г раствора в массовых %.

Таблица 7.2

Растворимость бромата и хлората калия в воде

$T, ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100
KClO_3	3,2	6,8	12,2	19,2	27,3	36,0
KBrO_3	3,0	6,5	11,7	18,5	25,4	33,3

На практике растворяют технический хлорат калия в дистиллированной воде при соотношении 1:3 по массовым частям. Кроме дистиллированной воды, может быть использован маточный раствор (используемый в растворе дважды) в соотношении 2/3 маточного раствора и 1/3 дистиллированной воды. Это позволяет повысить выход KClO_3 , так как в холодном маточном растворе остается 7–9% хлората калия. Для того чтобы избавиться от механических примесей, следов укупорки, песка после растворения производят фильтрацию раствора. Цикл «растворение — фильтрация» длится 2,5–3 ч.

2 — кристаллизация хлората калия.

Операция осуществляется в аппарате-кристаллизаторе 2 из нержавеющей стали, снабженном мешалкой и рубашкой. Операция кристаллизации предусматривает преимущественное получение KClO_3 требуемой дисперсности и оставление броматов в маточном растворе. Процесс проводится при перемеши-

вании и охлаждении рубашки водой. Конечная температура взвеси должна быть в пределах 20–23°C. Чем ниже температура, тем крупнее кристаллы, и на них больше осаждается броматов.

Содержимое кристаллизатора постепенно сливается на нутч-фильтр 3 под вакуумом 0,025–0,04 МПа. Кристаллы промывают 2–3 порциями дистиллированной воды температурой 10°C для смыва кристаллов бромата. Если в маточном растворе броматов мало, то он возвращается в оборот, если много, направляется на выпарку. Полная длительность процесса кристаллизации составляет 1,5–2 ч.

3 — сушка хлората калия.

Сушка хлората калия проводится в две стадии:

- 1) проявление в течение 2–3 ч;
- 2) сушка в вакуумном шкафу 4 при 50–60°C и остаточном давлении 0,05–0,06 МПа на алюминиевых противнях слоем 2–3 см в течение 5 ч до остаточной влажности 0,1%.

Проявление необходимо для частичного удаления влаги при температуре производственного помещения, так как после снятия с воронки нутч-фильтра в нем содержится от 10 до 15% влаги. Если сразу поставить продукт на сушку, кристаллы цементируются, образуя поверхностную «корку».

4 — измельчение хлората калия.

Измельчение хлората калия производится в деревянных барабанах 5 с бакаутовыми шарами, обитых кожей, или в барабане из нержавеющей стали (стальной шаровой мельнице) с бронзовыми или латунными шарами диаметром 18–25 мм с частотой вращения барабана 25–30 об/мин.

В стальных шаровых мельницах при измельчении 28 кг хлората калия берут 35 кг металлических шаров. Выход фракции 100–140 мкм достигает 20–25%. Процесс измельчения длится 15–20 мин.

5 — просеивание хлората калия.

Просеивание хлората калия проводится на механических ситах 6 с сетками № 38 с номинальным размером ячеек 150 мкм и № 61 с номинальным размером ячеек 90 мкм с частотой колебаний 100–120 кол./мин. Продукт при просейке разделяется на три фракции. На верхнем сите остается крупная часть — «шишка», продукт, прошедший через верхнее сито и оставшийся на нижнем сите, — «зерно», продукт, прошедший через нижнее сито, — «пыль».

Для изготовления составов используется хлорат калия фракции «зерно» с номинальным размером частиц 100–140 мкм, который обеспечивает хорошую сыпучесть, достаточную чувствительность и единообразие срабатывания капсульных составов. Фракция «шишка» передается на дополнительное измельчение, а фракция «пыль» используется для затравки при перекристаллизации.

6 — анализирование хлората калия.

Для контрольного анализа изготовленной партии бертолетовой соли отбирается средняя проба массой 200 г и отправляется для проведения полного анализа на соответствие продукта требованиям нормативной документации. Дополнительно определяется процент пыли в «зерне», который не должен превышать 6–10%, сыпучесть продукта, которая должна быть не менее 1,1 г/с и со-

держание броматов. Процент пыли в продукте определяется проведением ситового анализа на специальном приборе. Сыпучесть продукта определяется фиксацией времени (определением скорости) истечения определенного количества продукта через воронку с диаметром 3 мм.

При получении положительного результата анализа на партию хлорат калия рассыпают в коробки из токопроводящего полиэтилена, оформляют паспорт установленной формы и отправляют на хранение в погребок.

Другие окислители, такие как нитрат бария, оксид бария, нитрат свинца и оксид свинца и некоторые другие, имеют свои особенности при подготовке в процессе изготовления капсульного состава.

Подготовка (горючего) антимония.

Природный антимоний загрязнен различными минеральными включениями, поэтому его обязательно подвергают переплавке, отделению от шлака, измельчению и рассеву по фракциям.

Требования, предъявляемые к антимонию (Sb_2S_3) по нормативной документации для его использования в капсульных составах [4]:

- внешний вид — кристаллический порошок темно-серого цвета с металлическим блеском, не содержащий на глаз посторонних примесей;
- массовая доля свободной серы — не более 0,07%;
- массовая доля связанной серы — $26,0 \pm 2,0\%$;
- массовая доля остатка, нерастворимого в смеси соляной и азотной кислоты (царской водке), — не более 0,2%;
- массовая доля нерастворимого остатка в соляной кислоте — не более 1,5%;
- массовая доля влаги — не более 0,02%;
- массовая доля пыли — 6–10%.

Пооперационная подготовка антимония состоит в следующем.

1 — плавка антимония.

Плавление антимония осуществляется в керамических или металлических тиглях в электрических печах. Керамические тигли выдерживают 1 плавку, металлические (из хромистой стали) — 5–15 плавок. В тигли более чем на $\frac{3}{4}$ их высоты засыпают куски антимонита (природный антимоний, измельченный в щековой дробилке до размеров 50×50 мм). В керамические тигли помещается 5 кг антимонита, в металлические — 15 кг. Тигли закрываются керамическими или металлическими крышками и по периметру крышки обмазываются огнеупорной глиной для исключения попадания кислорода воздуха в тигли при плавке. Плавку ведут при температуре $750\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 1,5–2,5 ч и более. Вместе с печью тигли остывают более 12 ч. После выемки тиглей из печей при $40\text{--}50^\circ\text{C}$ они еще некоторое время остывают до $25\text{--}35^\circ\text{C}$. Затвердевшую массу выбивают из тиглей (в случае керамических тиглей их разбивают молотком), шлак (примерно $\frac{1}{3}$ всей массы) отрезают на токарном станке или на пиле. Основную часть обрабатывают кардолентой, чтобы сточить поверхностный слой антимония с загрязненными игольчатыми кристаллами. Резцом вырезается «звездочка» с крупными кристаллами. Болванка отправляется на доработку, а отходы направляются на переплавку.

На ряде производств плавку антимонита проводят в специальной электропечи диаметром ~ 230 мм, высотой 600–800 мм, с загрузкой 50–60 кг антимонита. Плавка длится 1,0–1,5 ч. Верхний и нижний люки печи закрывают герметично. При плавке шлак, оставаясь в твердом состоянии, всплывает на поверхность расплава. Расплавленный антимоний сливают на подогретый противень, герметично состыкованный с нижним люком. Шлак при сливе застревает на шлакоотделителе. Противень герметично закрывают и отсоединяют от печи, затем чистят печь от шлака. Закрытому противню с антимонием дают застыть, застывший антимоний отколачивают от противня.

2 — измельчение антимония.

Первое (грубое) измельчение переплавленного антимония проводят на молотковых наковальнях. Тонкое измельчение антимония проводят в стальных шаровых мельницах, в барабанах непрерывного действия, в барабанах, сочетающих измельчение с рассевом, или в барабанах с глухой крышкой (разновидность шаровой мельницы).

В шаровые мельницы загружают ~ 30 кг антимония и 18–24 кг стальных шаров диаметром 25–30 мм. Время измельчения составляет ~ 1 ч при частоте вращения 35–40 об/мин. В зависимости от диаметра барабана D предельную (критическую) частоту его вращения n_{cr} определяют по формуле

$$n_{cr} = \frac{42,3}{\sqrt{D}},$$

где размерность диаметра берется в метрах. Практическую частоту вращения принимают равной $0,75 \cdot n_{cr}$. Выход годной фракции с шаровой мельницы составляет 20–25%.

Барабан непрерывного действия смонтирован в кожухе из нержавеющей стали и снабжен по периметру сетчатой обечайкой и металлическими пластинами, расположенными параллельно оси барабана и наклонно к обечайке. Внутри барабана имеется слой металлических шаров. Кусковой антимоний загружается порциями с помощью лотка, расположенного по оси барабана. Слой шаров и антимония принимает во вращающемся барабане наклонное положение. Шары и куски продукта скатываются по наклонной поверхности слоя, ударяются друг об друга и в пластины. В результате происходит измельчение антимония. Измельченный антимоний непрерывно просыпается через сетчатую обечайку и выгружается из отверстия кожуха.

В барабане с рассевом измельченный антимоний просыпается между пластинами на первые грубые сетки, затем на мелкие. В барабане антимоний проходит через среднюю сетку № 38 и просыпается на нижнюю мелкую сетку № 56 или № 61, где отделяется от пыли. Антимоний с мелкой сетки ссыпается через магнитный сепаратор в коробки. Выход годной фракции в таком барабане составляет $\sim 80\%$.

В барабан для измельчения с глухой крышкой загружают стальные шары диаметром 20–30 мм и массой 15–16 кг. Барабан имеет загрузочное (разгрузочное) отверстие, которое после загрузки антимония закрывается глухой крышкой и закрепляется болтами. По истечении времени глухая крышка отворачива-

ется и заменяется на дырчатую крышку с диаметром отверстия 8–9 мм, которая также крепится болтами. Во время вращения барабана продукт высыпается через отверстия в крышке и через отвод в нижней части кожуха барабана выгружается в тележку.

3 — просеивание антимония.

После измельчения антимоний (Sb_2S_3) передается на просеивание.

Прибор просеивания (механическое сито) состоит из корпусного сито-держателя и двух комплектов сит. Один комплект состоит из верхнего металлического сита №09-09, среднего шелкового сита №35-38 и нижнего шелкового сита №58-61. Два комплекта сит укладываются на сито-держатель, который приводится в возвратно-поступательное движение от электродвигателя.

При просеивании антимоний разделяют на три фракции:

- 1) с верхнего металлического сита и среднего шелкового сита «шишка» ссыпается в отдельную емкость для сбора;
- 2) фракция «зерно», оставшаяся на нижнем шелковом сите, ссыпается в специальную емкость для сбора «зерна»;
- 3) фракция, прошедшая через нижнюю сетку («пыль»), собирается в приемной емкости прибора просейки и выгружается по мере наполнения.

Фракция «шишка» передается на измельчение или переплавку, фракция «пыль» направляется на переплавку или грануляцию шеллачным лаком и в дальнейшем используется в некоторых рецептурах капсульных составов. Фракция «зерно» направляется на контрольный просев, определение пыльности и сыпучести. Сыпучесть продукта для КС должна быть не ниже 1,1 г/с.

Операции по изготовлению капсульных составов.

Взятие навесок компонентов и изготовление капсульного состава проводится в отдельном специально выделенном помещении, схематичный план которого представлен на рисунке 7.24.

В помещениях взятия навесок и смешения КС пути прохождения людей не должны пересекаться.

Взятие навесок компонентов.

Взвешивание компонентов (окислителей и горючего) производится на настольных цифровых весах. Компоненты взвешиваются поочередно согласно таблице рецептур и сыпаются стоками в специальные контейнеры из нержавеющей стали для смешения состава. Контейнер с компонентами (окислителем и горючим) передается на операцию дозирования иницирующих взрывчатых веществ. Дозирование ИВВ производится в бронекабинах дистанционно с помощью манипулятора. Контейнер с навесками окислителя и горючего устанавливается в поддон каретки и подается в кабину дозирования ИВВ. В кабине контейнер устанавливается на весы. Управляя манипулятором, необходимое количество продукта (ИВВ) сыпают через дозирующее отверстие из воронки в контейнер. Наблюдение за сыпкой и величиной навески ведут через бронестекло.

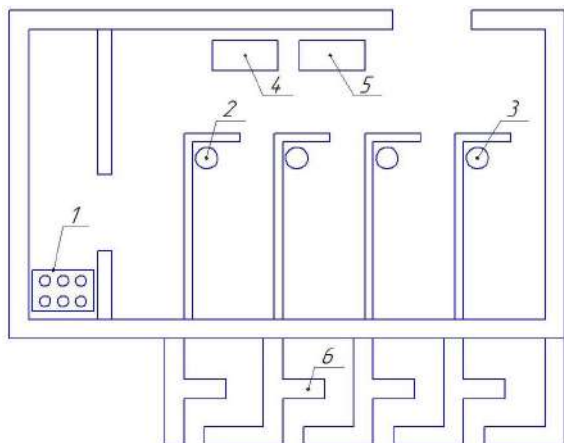


Рис. 7.24

План помещения по смешению капсульных составов:

1 — кабина вибросмешения; 2, 3 — кабина навески ИВВ; 4 — взятие навески горючего; 5 — взятие навески окислителя; 6 — дворик.

Смешение компонентов капсульного состава.

Смешение компонентов капсульных составов производится с помощью вибрационной установки, предназначенной для смешивания в герметичном контейнере порошкообразных материалов, обладающих высокой чувствительностью к механическому и тепловому воздействию. Установка (рис. 7.25) представляет собой вибростол, на котором пневмоподжимом закрепляют закрытые цилиндрические коробки из токопроводящего полиэтилена с взвешенными компонентами КС. В каждой коробке по 200–300 г капсульного состава.



Рис. 7.25

Установка для вибросмешения капсульных составов

Установку включают при помощи внешней автоматизированной системы управления. Вибростол наклоняется на 45° , включается вибратор круговых колебаний частотой 50 Гц и амплитудой 1,5–2,0 мм. Через 1,5–2,0 мин вибратор

выключают, стол возвращается в первоначальное положение, выключается блокировка дверей. Контейнеры (коробки) вручную снимаются, накрываются свободно надевающимися крышками и переносятся на хранение.

Изготовление оболочек для патронных капсюлей-воспламенителей.

Изготовление оболочек (колпачков) для патронных капсюлей-воспламенителей по классической технологии производится из металлических лент холодной штамповкой. Поступающая на завод лента капсюльной латуни свернута в тугие рулоны и имеет определенные размеры в зависимости от типа КВ. К приемке допускаются ленты длиной не менее 1500 мм, колебания по толщине должны быть не более 0,2 мм. В капсюльном производстве для изготовления колпачков применяются механические приводные эксцентриковые прессы, обычно называемые вырубными станками двойного действия, так как в один прием они производят две операции: вырубку кружка и свертку колпачка.

Загрязненные смазочным маслом колпачки выходят со станка и подвергаются очистке. Их вываривают в 3,5–4%-ном щелочном растворе (NaOH) при температуре 80°C в течении 5–7 мин, промывают холодной проточной водой, затем горячей водой при температуре 75–90°C, отбеливают слабым раствором серной кислоты (0,3–0,4%) и вновь промывают водой. После тщательного отделения воды колпачки подвергаются полировке во вращающихся барабанах при температуре 40–45°C сухими древесными опилками в течение 15–20 мин. Готовые изделия калибруются, укладываются в коробки (рис. 7.26) и подвергаются техническому контролю.



Рис. 7.26

Коробка с колпачками после полировки

Технология снаряжения капсюлей-воспламенителей.

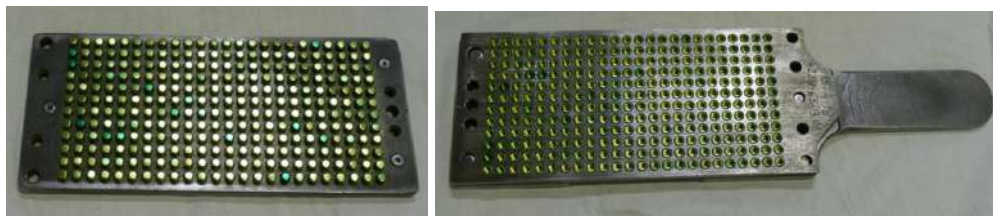
Стандартная пооперационная схема снаряжения КВ сухим капсюльным составом состоит в зависимости от типа КВ (ударного или наконечного) из 11–14 укрупненных операций. Перед началом технологического процесса осуществляют входной контроль качества элементов КВ, поступивших из механического цеха, на устройстве УКДП — устройстве контроля дефектности поверхности

производительностью 5–15 тыс. изделий в час. УКДП отбраковывает колпачки с трещинами, не соответствующие линейным размерам, с наличием рисок, царапин, помятостей, рваных краев, цветов побежалости.

Рассмотрим пооперационную схему снаряжения.

1. *Набор колпачков* в групповые сборки (рис. 7.27а) осуществляют с помощью перегрузки (рис. 7.27б) на 144, 288, 510 и более гнезд.

Работа проводится в перчатках, чтобы не замаслить колпачки.



а

б

Рис. 7.27

Перегрузка для колпачков:

а — сборка; б — перегрузка.

Перегрузку опускают в ларь с колпачками, сыпают лишние, состыковывают ее с групповой сборкой и сдвигают до упора верхнюю решетку перегрузки. При этом колпачки падают в групповую сборку доньшком вниз. Решетку снимают.

2. *Лакировка* внутренней поверхности колпачков ударного действия ведется 15%-ным шеллачным или шеллачно-канифольным лаком на ручном станке с тупыми иглами. Их окунают в лак, на концах игл удерживаются капли лака, которые переносят в колпачки.

3. *Сушка* лака в колпачках осуществляется на обогреваемых до 100°C столах из нержавеющей стали в течение 5–7 мин. Лак сушат до содержания в нем спирта 0,5%.

4. *Контроль* качества лакировки проводят на холодных столах. Не допускается растрескивание лака, неравномерность лакировки, посторонние включения. Такие колпачки отбраковываются, кондиционные сыпаются в ларь.

Операции 2, 3, 4 относятся только для КВ ударного действия.

5. *Наборка* колпачков в групповые сборки для прессования осуществляется с помощью аналогичных перегрузок.

6. *Дозировка КС* производится в бронированной кабине. В кабину баночки с КС передаются через двойной шибер. Их укрепляют в корзине манипулятора сбоку насыпного прибора, манипулятором высыпают КС в ларчик насыпного прибора, разравнивают КС дистанционно резиновой гребенкой. Закрывают шибер и двукратным поворотом восьмигранного вала встряхивают прибор для равномерного распределения КС в среднике прибора. Передвигая средник,

дозируют навески КС в колпачки. Средник возвращают на место, открывают шибер и выдвигают групповую сборку.

7. *Подпрессовка КС* для *КВ ударного действия* выполняется на механическом прессе при удельном давлении $p_{уд} = 70 \text{ МПа}$. При этом образуется ровный срез КС.

8. *Подготовка оловянно-свинцовой фольги и ее лакировка* проводится в два приема: грунтовка, лакировка. Грунтуют листы 15%-ным шеллачным лаком плоской кистью, проваливают и развешивают на сушилках на 1,5 ч. По грунтовке лакируют 45%-ным шеллачным или шеллачно-канифольным лаком. Листы проваливают, сушат на сушилках при 25–35°C в течение 1 ч до «отлипа». В лаковой пленке не должно быть молочного налета и крупинок, если они есть, то их смывают спиртом. Можно также лакировать раствором фенолополивинилацетата в этиловом спирте. Готовые листы складывают и разрезают по размеру групповой сборки. Фольговые кружки вырубают в групповых сборках пакетами до 14–15 слоев. Количество отверстий и расположение должно соответствовать групповой сборке для прессования КС.

Для КВ напольного действия с помощью вырубных пуансонов вырубают кружки из медного, никелированного с двух сторон листа толщиной $0,07 \pm 0,01 \text{ мм}$. Кружки вручную набирают в накладки.

9. *Накладка фольговых кружков* проводится за щитами. Снимают со сборок накладки для подпрессовки, устанавливают накладки с кружками (лакированная сторона фольги снизу), поверх вырубков ставят направляющие накладки для прессования.

10. *Окончательное прессование* проводят в один прием на механическом прессе, чтобы обеспечить постоянство высоты КС во всех капсулах. Давление прессования $p_{уд} = 120, 130, 150, 180 \text{ МПа}$ в соответствии с чертежом на изделии. В большинстве КВ напольного действия после прессования проводят закатку бортиков на медную фольгу.

11. *Выталкивание* капсулей из сборок, предварительно сняв поддон, проводят на прессе или специальном приспособлении в холщовые мешки или ведра, пересыпая КВ порциями опилок из несмолистых пород дерева. На 10000 КВ ударного действия или 1500 КВ напольного действия берут 1,5–2,0 кг опилок. Мешки заполняют так, чтобы осталась свободной $\frac{1}{4}$ часть объема, и завязывают шпагатом.

12. *Полировку* проводят в восьмигранных деревянных барабанах с опилками в кабине. Для этого по два мешка загружают в барабан, закрывают крышкой и включают на вращение со скоростью 20–30 об/мин на 10–15 или 20–50 мин в зависимости от марки КВ. При полировке сдираются прилипшие частицы КС и плохо приклеенная фольга. *Отсев* от опилок проводят на качающихся ситах при частоте 120–160 колебаний в минуту. КВ ссыпаются в коробки, пыль ссыпается в ведро с водой. Просеянные опилки в зависимости от загрязненности поступают или на очередную операцию полировки, или на промывку, или на уничтожение (сжигание).

13. *Контроль КВ* проводят выборочно по высоте колпачков (с КС), по высоте запрессовки КС и по диаметру. Также за щитами на столах проводят 100%-ный наружный осмотр и выбраковку.

14. *Лакировку КВ* накольного действия осуществляют 50%-ным шеллачным лаком заостренной деревянной палочкой вручную.

15. *Упаковка КВ* и формирование партии. Партия КВ ударного действия состоит из 1,0–1,5 млн шт., партия КВ накольного действия — от 10 до 80 тыс. шт. КВ ударного действия упаковываются в коробки по 1000 шт. насыпью, КВ накольного действия вставляют по одиночке в гнезда картонных решеток. Их количество зависит от марки КВ.

Таким образом, из пооперационной схемы снаряжения КВ следует, что операции 2, 3, 4, 7 относятся только к КВ ударного действия, операция 14 — только для КВ накольного действия.

7.2.2.7. Технологические процессы снаряжения капсюлей-воспламенителей на механизированных и полуавтоматических линиях

В соответствии с классификацией механизированных и полуавтоматических линий, предложенной Л. Н. Кошкиным [18], их можно разделить на 4 класса:

1 *класс* — технологическая обработка происходит только после завершения транспортного движения;

2 *класс* — транспортное движение совпадает с технологической обработкой;

3 *класс* — независимость между транспортным движением и технологической обработкой;

4 *класс* — понятие «обрабатывающий инструмент» в дополнение к 3 классу заменяется понятием «обрабатывающая среда».

К настоящему времени в капсюльном производстве отдельно взятые операции (но не весь технологический процесс) на механизированных и полуавтоматических линиях можно отнести к 4 классу.

Технология снаряжения капсюлей-воспламенителей ударного действия

Рассмотрим технологию снаряжения капсюлей-воспламенителей ударного действия на примере автоматизированного производства КВ типа «Бердан» в АО «Муромский приборостроительный завод» [4]. Отметим, что несмотря на то, что здесь мы сохранили авторский термин [4] «автоматизированное производство», отнести его к этому типу производств нельзя. Это связано с тем, что полностью, как мы увидим далее, ручной труд на данном производстве не исключен.

Автоматизированное производство капсюлей-воспламенителей типа «Бердан» в АО «МПЗ» включает в себя следующие участки (рис. 7.28, 7.29):

1. участки подготовки и вырубки бумажного и фольгового кружка;
2. участок снаряжения КВ на автоматизированной линии.

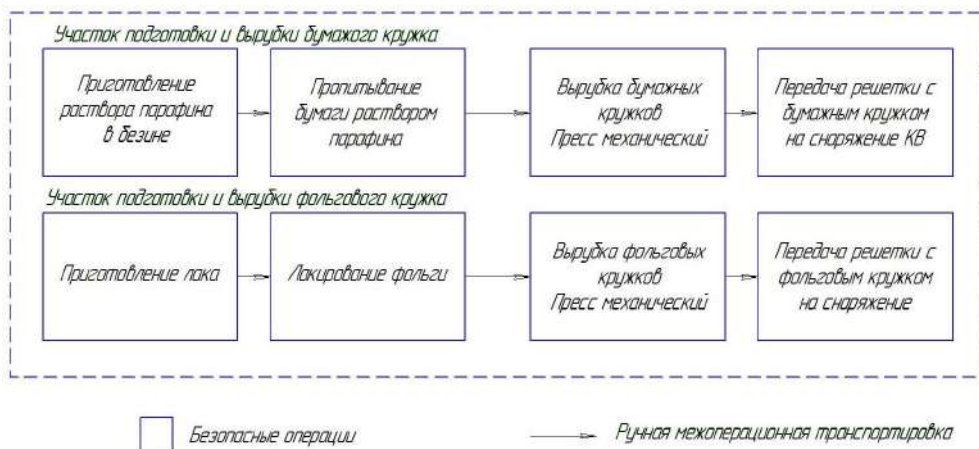


Рис. 7.28

Схема участков подготовки и вырубки бумажного и фольгового кружка

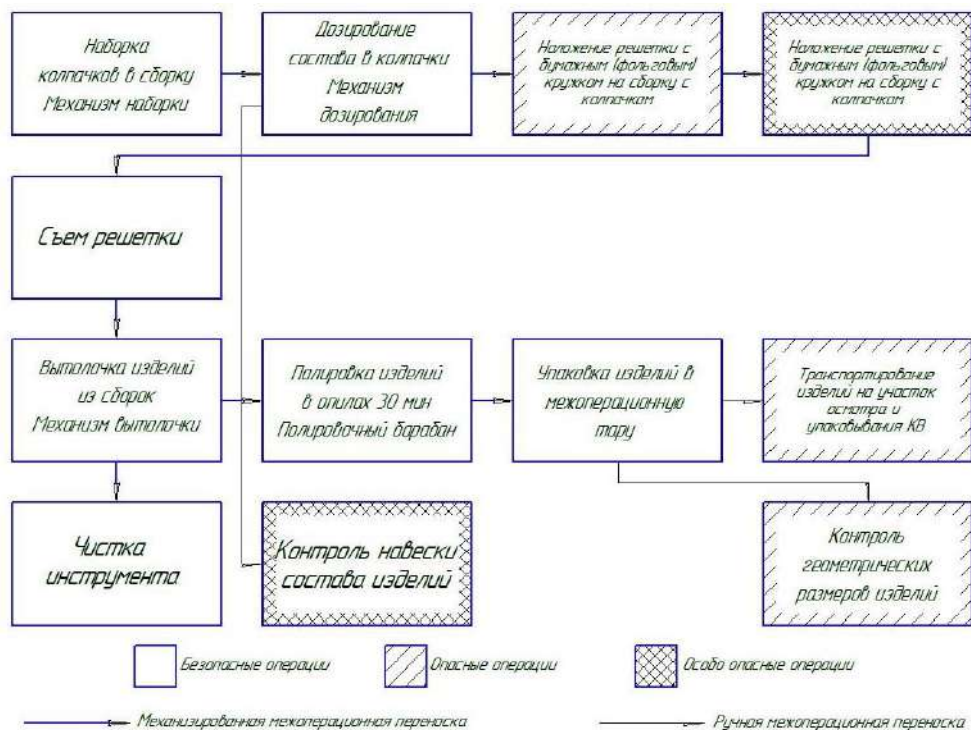


Рис. 7.29

Схема участка снаряжения КВ на автоматизированной линии

Снаряжение КВ типа «Бердан» производится на автоматизированной линии (рис. 7.30).

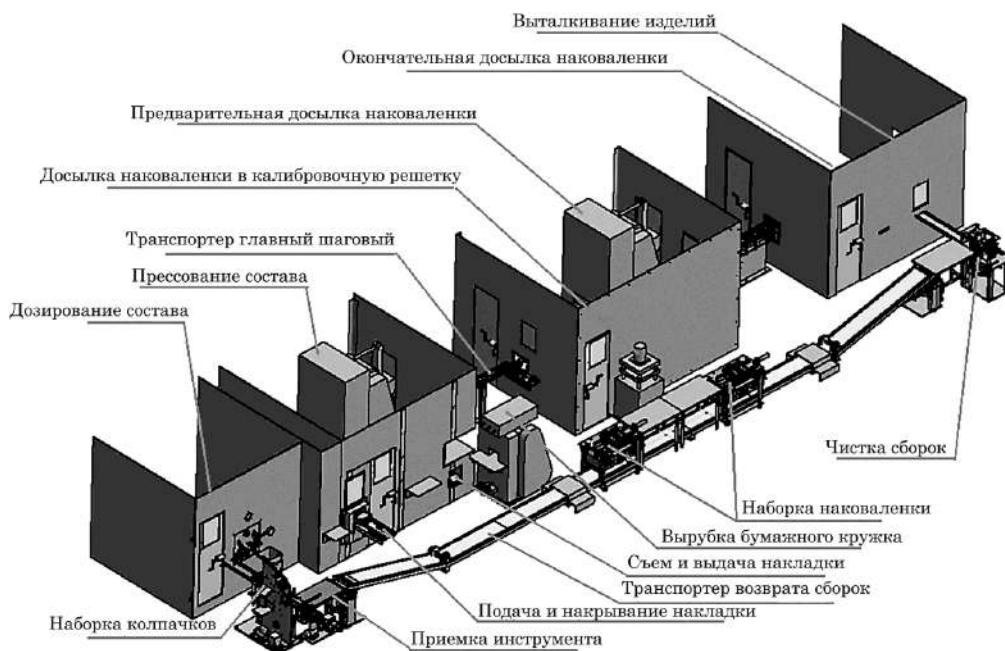


Рис. 7.30

Автоматизированная линия снаряжения КВ типа «Бердан»

Перед началом работы линии в кабину загрузки вручную (по этой причине линию нельзя относить к автоматизированным линиям, здесь более уместен термин «полуавтоматизированная линия») подносятся и устанавливаются контейнеры с составом в количестве 6 шт. Кабина загрузки представляет собой железобетонную кабину, в которой размещены следующие механизмы:

- гидромеханическая рука;
- прибор подачи контейнеров;
- шиберное устройство.

Загрузка состава в мерку насыпного прибора производится в автоматическом режиме.

Контейнеры с составом устанавливаются на подвижную платформу механизма подачи контейнеров под захват гидромеханической руки, находящейся в исходном положении.

После включения загрузки срабатывает механизм подачи контейнеров, подавая подвижную площадку с контейнерами так, чтобы первый встал под захват механической руки.

Включается механизм открывания захвата, разжимая захват гидромеханической руки. Механизм подъема поднимает первый контейнер в захват руки, происходит зажатие захвата, механизм подъема опускается в исходное положение. Открывается шибер, и гидромеханическая рука подает контейнер с составом в насыпную кабину. После закрывания шибера с помощью копира гидромеханической руки происходит опрокидывание контейнера над меркой насыпного прибора, состав загружается в мерку. Гидромеханическая рука возвраща-

ется в исходное положение, при этом происходит разжатие захвата и опускание контейнера на площадку. Площадка подвигается на один шаг вперед, подавая следующий контейнер под захват.

В такой последовательности загружаются все контейнеры с составом. После загрузки последнего контейнера площадка автоматически возвращается в исходное положение.

Загрузка может производиться как с главного пульта, так и непосредственно нажатием кнопки «загрузка» на щите насыпной кабины. Во время загрузки на табло загорается надпись «идет загрузка». После возвращения площадки в исходное положение загорается лампа, сигнализирующая о необходимости замены контейнеров. Во время установки и замены контейнеров с составом линия не прекращает свою работу.

Заполнение отверстий сборочного инструмента корпусами производится автоматически на станке сборки (рис. 7.31).



Рис. 7.31

Наборка оболочек на станке сборки

Станок сборки включает в себя бункер для подачи корпусов в вертикальном положении гнезда, механизм распределения корпусов по питателям, механизм досылки корпусов и механизм подачи сборочного инструмента. Корпуса загружаются в бункер вручную по мере их расходования. Сборочный инструмент подается вручную на исходную позицию станка сборки корпусов в ориентированном положении (одним штифтом вперед). При помощи механизма подачи сборочный инструмент подается под вертикально расположенные питатели с корпусами. При движении сборочного инструмента под питателями происходит заполнение его гнезд корпусами. Механизм досылки укладывает оболочки доньшком вниз. Сборочный инструмент с набранными оболочками от станка сборки подается толкателями транспортера на главный шаговый транс-

портер. Главный шаговый транспортер предназначен для межоперационной передачи сборочного инструмента на линии сборки изделий.

Главный шаговый транспортер состоит из штанги с флажками и механизма поворота штанги. Привод транспортера гидравлический. Флажками штанги сборочный инструмент захватывается и подается вперед по направляющим. Происходит поворот штанги в переднем положении и движение ее назад флажками вниз. Сборочный инструмент остается неподвижным на направляющих. Поворачиваясь в заднем положении, штанга снова захватывает флажками инструмент и подает его вперед. По главному шаговому транспортеру сборка с набранными оболочками передается в кабину насыпки для дозирования состава (рис. 7.32).



Рис. 7.32

Дозирование капсульного состава

Дозирование состава в оболочки происходит в автоматическом режиме. В кабине насыпки размещены механизмы насыпного прибора и механизмы удаления остатков состава из кабины.

Насыпной прибор предназначен для дозирования состава в колпачки (оболочки) и включает в себя:

- мерку;
- привод средней мерки с блокировкой от заедания средника;
- механизм встряхивания мерки;
- датчик наличия сборочного инструмента под насыпным прибором.

При поступлении сигнала от датчика о наличии сборочного инструмента под меркой насыпного прибора срабатывает гидроцилиндр привода средника мерки, происходит дозирование состава. Для обеспечения точности дозирования и уменьшения пыления состава перед срабатыванием средника мерки происходит подъем сборки под насыпной прибор механизмом подъема.

Для более равномерного дозирования насыпной прибор оснащен механизмом встряхивания мерки. Встряхивание мерки производится при каждом дозировании. Интенсивность встряхивания может регулироваться.

Мерка оснащена разравнивателем, закрепленным на среднике мерки, поэтому одновременно с дозированием состава в корпус происходит его разравнивание в мерке.

При заедании средника мерки, когда усилия движения средника превышают заданную величину, срабатывает блокировка, линия останавливается для ликвидации заедания.

Механизм удаления остатков состава из мерки включает в себя механизм опрокидывания мерки, который представляет собой червячный редуктор с приводом. При повороте механизма опрокидывания мерки происходит ее опрокидывание над воронкой насыпного прибора. Состав сыпается в контейнер, установленный в механической руке механизма удаления, после чего контейнер убирается в нишу кабины загрузки.

Сборка с колпачками с насыпанным составом передается по главному шаговому транспортеру под механизмом подачи и накрывания сборок с насыпанным составом накладками с бумажными (фольговыми) кружками.

Механизм подачи и накрывания накладки располагается в первой кабине прессования и предназначен для подачи накладки с вырубленными кружками на позицию главного транспортера и накрывания сборочного инструмента.

Накладка с бумажными (фольговыми) кружками вручную кладется на механизм подачи решеток. По стойкам накладка в ориентированном положении подается на направляющие.

Механизм имеет несколько парных толкателей, которые толкают накладки друг за другом через туннель в кабину. При наличии сборочного инструмента на главном транспортере происходит накрывание накладкой. Пуансоны механизма переталкивания досылают бумажный (фольговый) кружок в колпачки с составом. После переталкивания бумажных (фольговых) кружков сборка поступает на операцию прессования состава.

Прессование ударного состава и бумажного (фольгового) покрытия необходимо для прочного их закрепления в оболочке (колпачке) для предотвращения выпадения и высыпания ударного состава, что обеспечивает безопасность КВ в обращении. Прессование ударного состава осуществляется кривошипно-коленными прессами усилием 400 тонн в автоматическом режиме (рис. 7.33).

Все прессы оснащены датчиками наличия сборочного инструмента под прессом, которые подают сигнал для включения прессы только при наличии сборочного инструмента под ним. Ударный состав должен быть запрессован при определенном давлении, так как изменение степени запрессовки сказывается на чувствительности КВ к удару бойка и на его воспламенительной способности.

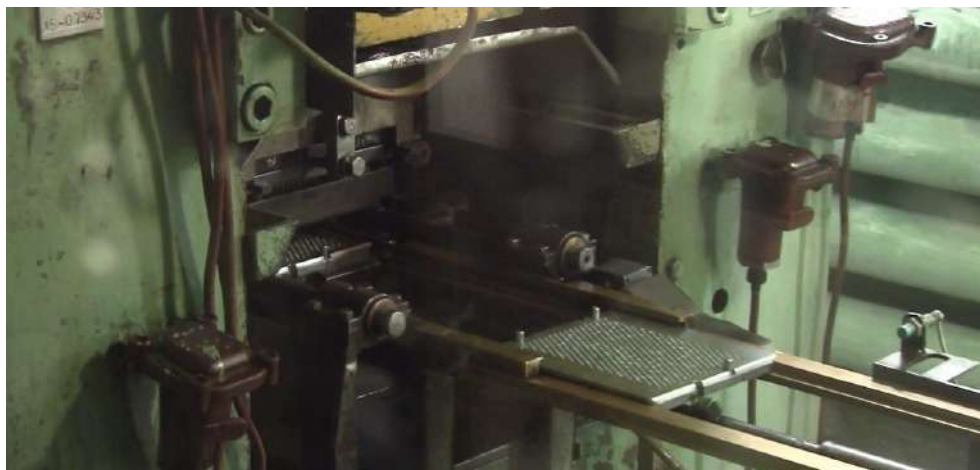


Рис. 7.33

Прессование капсульного состава на механическом прессе

После прессования сборочный инструмент подается под приспособление удаления пыли, где происходит обдувка воздухом сборочного инструмента. Центрирование сборочного инструмента на прессе осуществляется тремя центрирующими штифтами. После прессования сборочный инструмент подается под механизм снятия и выдачи решетчатой решетки (рис. 7.34).



Рис. 7.34

Механизм снятия и выдачи решетчатой решетки

Механизм имеет два захвата, которые при опускании захватывают решетчатую решетку. При подъеме захватов происходит снятие решетки со сборочного инструмента и выдача ее к рабочему месту вырубке кружков.

Выталкивание изделий производится в специальной установке (рис. 7.35), где сборочный инструмент с изделиями наклоняется и одновременно из него выталкиваются изделия.

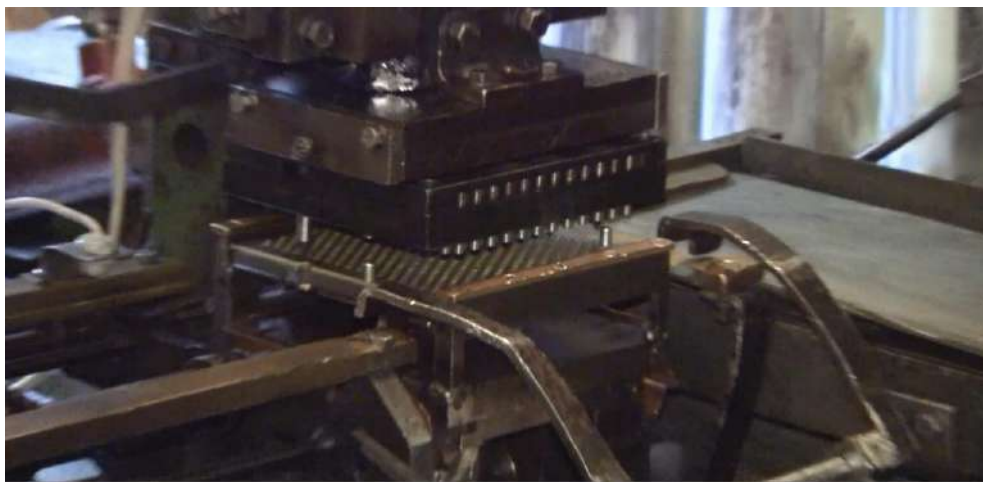


Рис. 7.35

Установка для выталкивания изделий

Вытолкнутые изделия ссыпаются в емкость винтового транспортера, которая передается в кабину виброполировки, где происходит ее опрокидывание и высыпание изделий с опилками в барабан полировки.

Сборочный инструмент подается на транспортер выдачи сборочного инструмента на чистку от пыли ударного состава и возврата его к станку сборки колпачков.

Для очистки от пыли ударного состава изделия полируются. Эта операция выполняется в автоматическом режиме в установке полировки. Полировка производится путем взаимного перемещения опилок и изделий относительно друг друга. Время полировки изделий устанавливается технологически и длится около двух минут.

При выборе времени полировки следует иметь в виду, что при малом времени полирования поверхность изделий не полностью очищается от пыли и не приобретает блеска. В то же время длительное полирование изделий может сказаться на их механической прочности и привести к выпадению бумажного фольгового кружка и высыпанию ударного состава при последующих операциях. Отполированные изделия попадают в дозатор, где происходит распределение изделий в межоперационную тару.

Выданные из-под бункера изделия в межоперационной таре передаются по транспортеру на участок осмотра и упаковывания КВ типа «Бердан». Транспортеры выдачи и возврата сборочного инструмента предназначены для его выдачи после выталкивания изделий на рабочее место чистки и возврата его к станку сборки корпусов.

После выталкивания изделий сборочный инструмент попадает на ленточный транспортер выдачи. По ленте транспортера он движется к механизму чистки сборок, где и подвергается чистке от состава. После чистки сборочный инструмент по цепному транспортеру возврата возвращается к станку сборки корпусов.

Механизм выдачи и смены предназначен для выдачи лотков с межоперационной тарой, наполненной изделиями. Счет и упаковывание изделий производится с использованием автоматизированной системы визуального контроля и отбраковки изделий (технического зрения).

Особенности технологии снаряжения капсюлей-воспламенителей типа «Боксер».

Как было отмечено ранее (см. раздел 7.2.2.1 и рис. 7.4), КВ типа «Боксер» отличаются от КВ типа «Бердан» наличием встроенной наковаленки. КВ типа «Боксер» применяется обычно в патронах американского производства и в патронах, выпускаемых для рынка США. Объясняется это тем, что при таком капсюле-воспламенителе облегчается переснаряжение патронов, а ручное снаряжение патронов к нарезному оружию в США широко распространено.

Единственным существенным отличием двух технологий является наличие на участке снаряжения КВ типа «Боксер» операций наложения решетки с наковаленками и досылка наковаленок.

Наборка наковаленки осуществляется на механизированном станке (рис. 7.36). Решетка подается пневмоцилиндром в механизм дозирования наковаленки, включается вибростол, и высыпаемые вручную наковаленки дозируются в гнезда решетки ориентировано (острым концом вниз).



Рис. 7.36

Наборка наковаленки в решетку на автоматизированном механизме сборки

Решетка с наковаленкой накладываются на сборочный инструмент (рис. 7.37) и вместе с ним посредством главного шагового транспортера подаются под механический пресс (усилием 400 т), с помощью которого происходит предварительная досылка наковаленки в изделия (рис. 7.38). Далее сборочный инструмент поступает под механизм съема решетки, который с помощью захватов снимает решетку и подает в механизм чистки, после чего решетка попадает в приемник.



Рис. 7.37

Наложение решетки с наковаленкой на сборку для прессования



Рис. 7.38

Досылка наковаленки в изделия на механическом прессе

Технология снаряжения КВ типа «Жевело» аналогична технологии снаряжения КВ типа «Бердан» и производится на той же автоматизированной линии снаряжения, что и КВ указанного типа.

7.2.3. Средства воспламенения патронов малокалиберной артиллерии

К малокалиберной автоматической артиллерии в отечественной практике принято относить два калибра: 23 мм и 30 мм. Калибр 23 мм, хотя и не снят с вооружения, но постепенно заменяется калибром 30 мм.

В настоящее время артиллерия 30 мм калибра наличествует во всех видах вооруженных сил:

— в сухопутных войсках это боевая машина пехоты БМП-2 с одноствольной пушкой 2А42 и самоходная зенитная установка с двухствольной артсистемой 2А38 «Тунгуска»;

— в авиации во всех типах современных боевых самолетов стоит на вооружении двухствольная ГШ-30 или одноствольная ГШ-301.

На флоте корабли всех классов, от морских охотников до тяжелых крейсеров, в том числе фрегаты и эсминцы, оснащены шестиствольной зенитной установкой АК-630 [3].

Средства воспламенения для патронов малокалиберной артиллерии насчитывают всего семь конструкций:

— для 23 мм калибра: КВ-3 (для зенитной установки ЗУ-23, которая снята с вооружения России, но используется в ряде зарубежных стран), КВ-28 и КВ-29 (для авиационных пушек АМ-23 и ГШ-23);

— для 30 мм калибра: КВ-3-1, КВ-30 (2А-42, 2А-72, 2А-38 «Тунгуска») и ЭКВ-30М (ЭКВ-30А) под патроны ко всем морским и авиационным артсистемам.

Электрокапсюльная втулка ЭКВ-30М и ее дублер ЭКВ-30А являются средствами воспламенения электрического действия, остальные пять втулок — ударного действия. Технические характеристики втулок ударного действия приведены в таблице 7.3.

Таблица 7.3

Ударные средства воспламенения для патронов малокалиберной артиллерии

Параметр	Наименование втулок капсюльных				
	КВ-3	КВ-28	КВ-29	КВ-3-1	КВ-30
Габариты, мм	10,54×7,25	9,07×4,35	9,07×4,35	10,54×9,3	СПД 13,3×18 нит. кл. 2×14,7
Энергия срабатывания, Дж	2	1,38	1,38	2	2
Диаметр бойка, мм	5	5	5	2,5	2,5
Выход бойка, мм	1,5–2,2	1,4	1,4	1,7–2,2	1,5–1,7
Масса УВС или пиротехнического заряда, г	0,29 пиротехн.	0,110–0,125 УВС	0,1–0,115 УВС	0,5 пиротехн.	0,5 пиротехн.

Несмотря на то, что КВ-3 (рис. 7.39) считается удачно спроектированным средством воспламенения, она не имеет перспективы дальнейшего применения ввиду снятия с вооружения установки ЗУ-23.

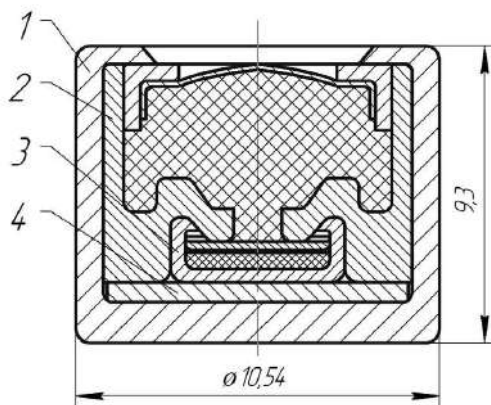


Рис. 7.39

Втулка капсюльная КВ-3:

1 — оболочка; 2 — наковаленка снаряженная; 3 — колпачок снаряженный; 4 — кружок.

КВ-28 и КВ-29 (рис. 7.40) — взаимозаменяемые средства воспламенения для 23 мм выстрелов к пушкам ГШ-23 и АМ-23, обеспечивают не имеющий аналогов темп стрельбы до 10000 выстрелов в минуту (авиационная пушка ГШ-23).

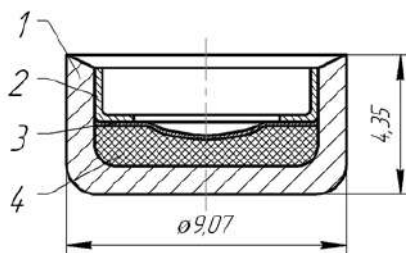


Рис. 7.40

Втулка капсюльная КВ-28 и КВ-29:

1 — колпачок; 2 — чашечка; 3 — кружок; 4 — УВС.

КВ-29 в отличие от КВ-28 проектировалась для боеприпасов, работающих в условиях кинетического нагрева до 110°C.

Капсюльная втулка КВ-30 (рис. 7.41) была разработана в 60-х гг. прошлого века для авиационной пушки НР-30, затем применена в боеприпасах к 30 мм артсистемам 2А42 (БМП-2), 2А38 («Тунгуска»). Конструкция втулки КВ-30 достаточно технически трудоемка и не обеспечивает надежной обтюрации при выстреле.

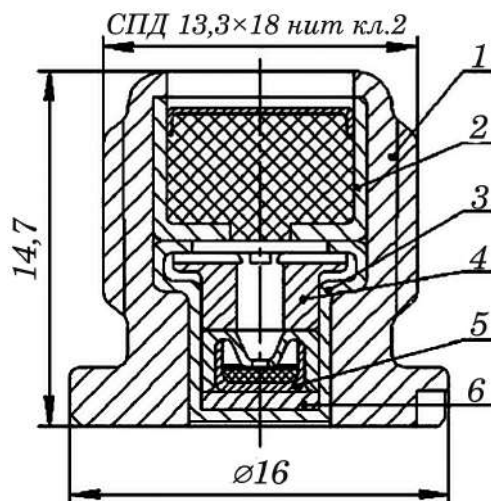


Рис. 7.41

Втулка капсюльная KB-30:

1 — корпус; 2 — содержатель; 3 — оболочка; 4 — втулка; 5 — колпачок снаряженный (KB-1); 6 — кружок.

Поэтому в 80-х гг. прошлого века вместо KB-30 была предложена втулка капсюльная KB-3-1 в безрезьбовом исполнении со 100%-ным использованием деталей, изготавливаемых методом штамповки. Конструкция KB-3-1 (рис. 7.42) прошла все виды испытаний, автономных и стрельбовых, после чего полностью заменила KB-30 в 30 мм боеприпасах автоматической малокалиберной артиллерии (системы 2А42, 2А38 и 2А72).

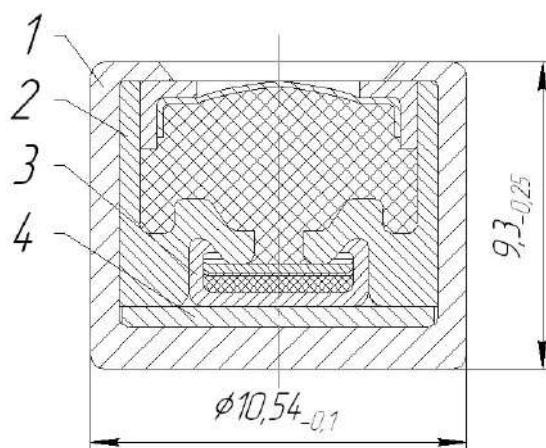


Рис. 7.42

Втулка капсюльная KB-3-1:

1 — оболочка; 2 — наковаленка снаряженная; 3 — колпачок снаряженный; 4 — кружок.

Электрокапсюльные втулки ЭКВ-30М и ЭКВ-30А. Втулка ЭКВ-30А является, по сути, спутником или аналогом ЭКВ-30М (рис. 7.43).

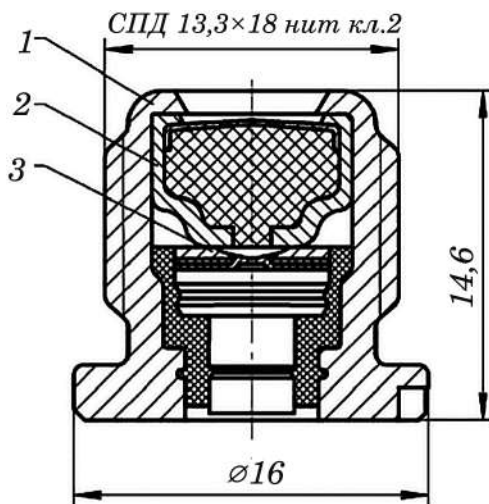


Рис. 7.43

Электрокапсюльная втулка ЭКВ-30М (ЭКВ-2М):

1 — корпус с изолированным пластмассой контактом; 2 — колпачок снаряженный; 3 — электровоспламенитель дисковый.

Основа конструкции любого ЭКВ — это дисковый электрозапал 3. С ним связана безопасная работа ЭКВ, отказы в срабатывании, затяжное время срабатывания, обрыв мостика накаливания.

Конструкция ЭКВ-30А отличается от ЭКВ-30М тем, что в ней уменьшена масса пиротехнического заряда до 0,5 г с соответствующим изменением формы и объема содержателя навески состава для сохранения плотности запрессовки своего аналога. Уменьшение массы заряда потребовалось для 30 мм патронов с так называемым малоградиентным порохом 6/7-БПфл, обладающим повышенной хрупкостью при минусовой температуре и требующим в связи с этим менее мощного импульса от средства инициирования. По всем остальным параметрам ЭКВ-30А является полным аналогом конструкции ЭКВ-30М.

Аналогом ЭКВ-30М также является и электрокапсюльная втулка ЭКВ-2М, которая предназначена под боеприпас к 30 мм морскому автомату НН-30.

Поскольку гильза патрона к указанному автомату латунная, необходимо гальваническое покрытие корпуса ЭКВ-2М (оловянное МЗ.09 с подслоем меди) для исключения гальванопары. Гильзы к автоматам серии ГШ (ГШ6-30, ГШ-30, ГШ-301) стальные и, соответственно, имеют антикоррозионное покрытие корпуса ЭКВ-30М (кадмиевое КД12хр).

Характерной особенностью всех средств воспламенения малокалиберной артиллерии является то, что они зажигают пороховой метательный заряд напрямую, без дополнительного воспламенителя. Тем самым они отвечают и за баллистические характеристики выстрела. Кроме того, средства воспламенения должны выдерживать давление выстрела без прогаров и просечек и отвечать за

безотказную связь с ударно-спусковым и электроконтактным устройствами артсистемы. Поэтому разработчикам средств воспламенения необходимо учитывать параметры пороха метательного заряда: геометрию зерен, теплофизические характеристики (теплоемкость, теплопроводность, время задержки воспламенения, температурный градиент и др.). Особенно важным параметром является плотность заряжания выстрела, которая выражается в отношении массы порохового заряда к объему зарядной каморы (кг/дм^3).

При плотности заряжания зерненным пироксилиновым порохом 0,9 и выше крайне желательно для обеспечения стабильной баллистики проникновение воспламенительного импульса вглубь заряда и его более длительное «мягкое» воздействие, а также наличие в продуктах реакции наряду с газовой фазой и конденсированных частиц. При неучете этих факторов возможен переход горения пороха метательного заряда к конвективной передаче тепла послойно, что приводит к резкому увеличению скорости горения и взрыву давления в каморе со всеми вытекающими негативными последствиями.

При низкой плотности заряжания воспламенительный импульс может быть более «острым», со значительным преобладанием газовой фазы.

7.2.4. Средства воспламенения боеприпасов среднего и крупного калибра

К боеприпасам среднего и крупного калибра относятся калибры размером от 57 мм до 203 мм унитарного, раздельно-гильзового и картузного заряжания.

В настоящее время на вооружении Российской армии находятся самоходные артиллерийские установки «Мста», «Гиацинт», гаубица Д-20 калибром 152 мм, танковая пушка калибра 125 мм (Д-81), пушка-гаубица Д-30 калибром 122 мм и корабельные артиллерийские системы калибром 76 мм и 100 мм [1–3]. Особое место занимает самоходная артсистема «Пион» 203 мм калибра картузного заряжания. В стадии разработки находится и модернизация корабельного зенитного 57 мм автомата [3].

Для боеприпасов к указанным артиллерийским системам существуют десять наименований артиллерийских средств воспламенения — капсюльные, электроударные втулки и воспламенительные трубки [3].

Артиллерийские капсюльные втулки очень похожи как по внешнему облику, так и по конструктивному оформлению. Типичной конструкцией капсюльной втулки, которая разработана в конце 30-х гг. XX в. и первоначально предназначалась к боеприпасам противотанковой 57 мм пушки ЗИС-2, является КВ-4 (рис. 7.44).

КВ-4 применяется в выстрелах орудий гильзового заряжания калибром 57–152 мм до настоящего времени. Однако КВ-4 обеспечивает надежную обтюрацию пороховых газов только при давлениях до 350 МПа, что в современных условиях считается недостаточным для новейших артиллерийских систем. Этот недостаток обусловлен тем, что донная часть втулки выполнена как одно целое с корпусом, и тем самым претерпевает нагрузку от воздействия ударно-спускового механизма артсистемы и давления при срабатывании капсюля-воспламенителя.

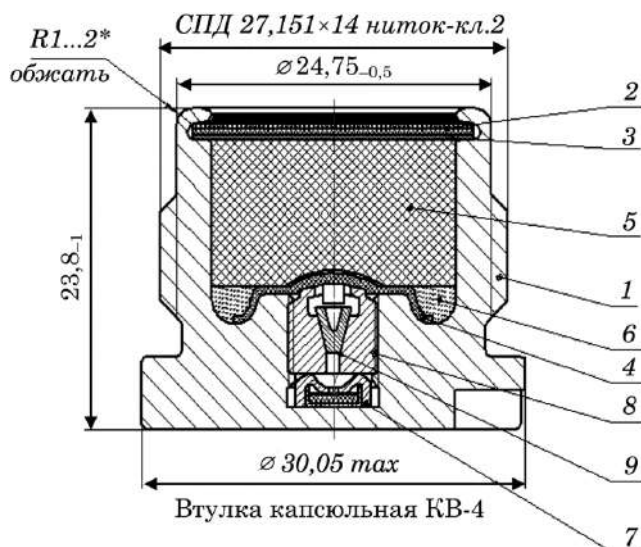


Рис. 7.44

Втулка капсюльная KB-4:

1 — корпус; 2, 3, 4 — кружок; 5 — петарда; 6 — ДРП-2 (порох); 7 — капсюль-воспламенитель; 8 — obturating device; 9 — obturating cone.

More so, due to the unsuccessful construction of the obturating device, consisting of a threaded sleeve and a brass valve-cone, the propellant gases of the working metathetic charge seep through the threaded connection of the obturator with the body. This circumstance is the most significant and in the final result leads to the piercing of the bottom of KB-4, and in some cases (at pressure 300 MPa and above) — to burning and ejection of the entire internal part of the sleeve.

The main feature of KB-4 is that it is the most powerful by its own charge among all existing domestic analogs. KB-4 is designed for operation in land conditions, as the body of the sleeve, made of constructional carbon steel, has a zinc-phosphate or phosphate anticorrosion coating, which is unsuitable for use in marine conditions.

KB-4 consists of a brass or steel body 1, obturating device 8 with obturating cone 9 of red copper, primer 7, powder petard 5, which is closed by a disk of foil 3, under the petard is a powder charge 6. In the bottom part of the body there are three recesses under the key for screwing KB-4 into the hole of the barrel.

Primer sleeves KB-5-U and UB-4M are free of the shortcomings of KB-4 in terms of reliability of obturation of propellant gases, as well as burning and ejection of the internal part of the sleeve.

The construction of the primer sleeve KB-5-U (fig. 7.45) is made in such a way that the breakthrough of propellant gases of the metathetic charge is prevented by a solid wall with an inserted in it a brass cone — valve 10. Exactly this constructive solution and ensures a high strength of the primer

ной втулки к давлению выстрела. Капсюльный узел размещен в донной резьбовой латунной втулке 3, герметизируемой свинцовым кольцом 6.

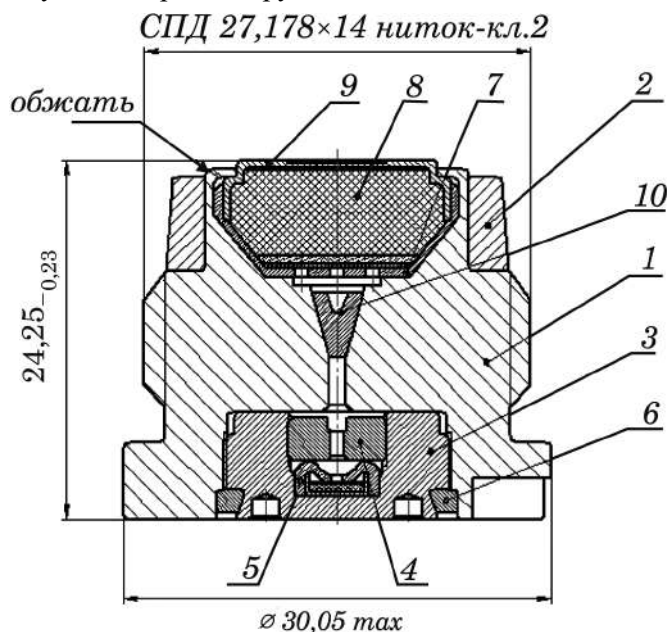


Рис. 7.45

Втулка капсюльная KB-5-У (для высоких давлений):

1 — корпус; 2 — кольцо; 3 — втулка донная; 4 — втулка прижимная; 5 — капсюль; 6 — кольцо свинцовое; 7 — вкладыш-заделка; 8 — петарда; 9 — obturator; 10 — конус obturiрующий.

KB-5-У предназначена для боеприпасов гаубичной, самоходной артиллерии (122 мм гаубицы Д-30, самоходные 152 мм артустановки «Мста», «Акация», «Гвоздика»). Но это средство воспламенения не лишено некоторых недостатков. В частности, из-за недостаточной герметичности донного узла с капсюлем-воспламенителем и неоднородного фосфатного антикоррозионного покрытия корпуса KB-5-У непригодна для применения в боеприпасах морской артиллерии. Кроме того, с технологической точки зрения корпус этой втулки более сложен в механической обработке резанием по сравнению с корпусом KB-4.

Аналогичное конструктивное решение имеет и морская капсюльная втулка УВ-4М. Отличие заключается только в том, что донный капсюльный узел загерметизирован пластиковой прокладкой, запрессованной в кольцевую канавку. И кроме того, корпус УВ-4М имеет цинк-хроматное покрытие. Втулка УВ-4М предназначена для боеприпасов морских зенитных автоматов 57 мм, 76 мм, 100 мм.

Есть еще одна конструктивная особенность KB-5-У и УВ-4М. Так, дульца втулок завальцовываются на крышку-obturator, закрывающую пороховую петарду. Крышка-obturator имеет подштамповку по наружной поверхности в виде сходящихся к центру лучей. При срабатывании петарды лучи крышки рас-

крываются, образуя лопасти, которые под давлением пороховых газов плотно прижимаются к затравочному отверстию гильзы, образуя тем самым герметизацию посадочного резьбового соединения втулки.

Электроударные средства воспламенения боеприпасов среднего и крупного калибра. Типичным представителем электро-ударных СВ является гальвано-ударная втулка ГУВ-7М (рис. 7.46) для раздельно-гильзового заряжания выстрела к 125 мм танковой пушке Д-81.

Наружным обтюратором служит медная чашка, в которой размещается пороховая шашка. Под давлением пороховых газов чашка расширяется и перекрывает их проход в посадочное резьбовое соединение капсюльной втулки с гильзой. Такое конструктивное исполнение средства воспламенения позволяет втулке ГУВ-7М выдерживать давление танкового выстрела до 510 МПа. Это давление мало для выстрелов современных танковых артсистем, нацеленных на поражение любой брони. Попытки использования ГУВ-7М в артиллерийских системах с давлением, превышающим 510 МПа, приводит к следующим последствиям:

- 1) выдавливанию латунного основания в зону зеркала затвора и заклиниванию бойка;
- 2) прогару латунного основания продуктами сгорания (ПС) с попаданием в зону ударно-спускового механизма.

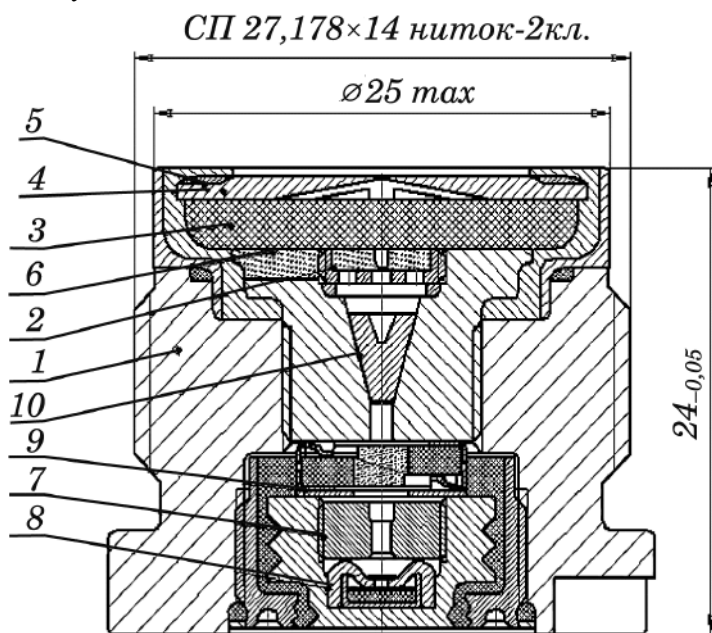


Рис. 7.46

Втулка гальваноударного действия ГУВ-7М для артиллерийских систем с высоким давлением:

1 — корпус; 2 — втулка резьбовая с пиротехникой; 3 — петарда; 4 — крышка; 5 — прокладка; 6 — ДРП-3 (порох); 7 — втулка прижимная; 8 — капсюль-воспламенитель; 9 — электро-запал снаряженный; 10 — конус обтюрирующий.

Причины указанных неисправностей связаны с:

- 1) деформацией резьбового соединения винт-корпус;
- 2) несрабатыванием конусного обтюратора;
- 3) прорывом пороховых газов через соединение винт-корпус;
- 4) разрушением дна латунного основания продуктами ПС.

Кроме ГУВ-7М, к семейству электроударных средств воспламенения относится и капсюльная втулка В-031М (рис. 7.47), которая на сегодняшний день является невостребованной.

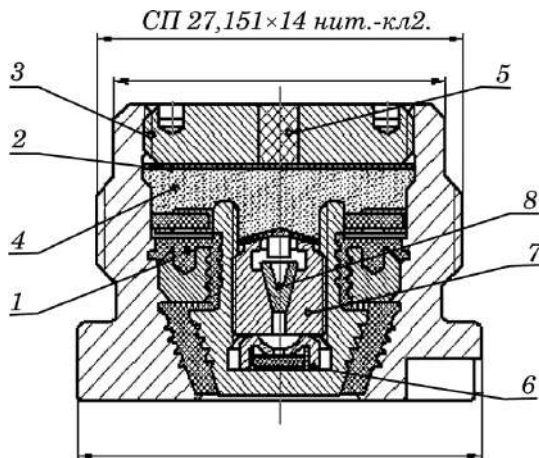


Рис. 7.47

Втулка электрокапсюльная В-031:

1 — пресс-материал с корпусом; 2 — прокладка; 3 — крышка; 4 — ДРП-3 (порох); 5 — мастика; 6 — капсюль-воспламенитель; 7 — обтюрирующее устройство; 8 — конус обтюрирующий.

Технические характеристики ГУВ-7М и В-031М приведены в таблице 7.4.

Таблица 7.4

Технические характеристики ГУВ-7М и В-031М

Наименование параметра	Значение параметра	
	ГУВ-7М	В-031М
Напряжение срабатывания, В	20	7,5
Энергия срабатывания, Дж	3,6	3,6
Безопасный ток, А	0,2	0,2
Ток срабатывания, А	2	2
$R_{изд}$, Ом	1,0–3,6	1,5–2,5
Мостик накаливания, мм	0,05 нихром	0,05 нихром
Термостойкость, °С	±50	±50
Масса заряда ДРП, г	1,3	1,3
Материал корпуса		Латунь ЛС59-1

Воспламенительные трубки выстрелов картузного заряжания. Всего в серийном производстве выпускались две воспламенительные трубки (ТВ): од-

на ударного действия (УТ-36) (рис. 7.48), другая электроударного действия (И-19) (рис. 7.49).

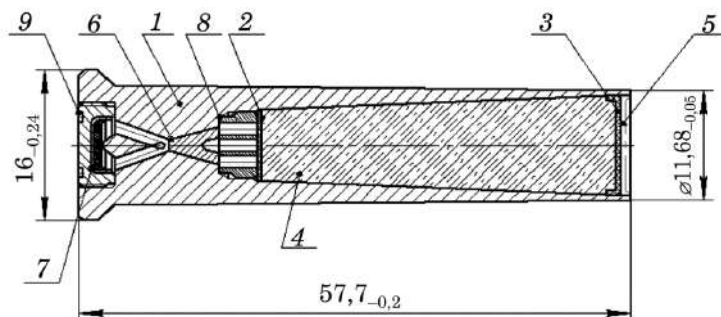


Рис. 7.48

Трубка ударная УТ-36:

1 — корпус; 2 — прокладка; 3 — колпачок; 4 — ДРП-2 (порох); 5 — клей БФ-4; 6 — конус obtюрирующий; 7 — капсуль-воспламенитель; 8 — втулка под obtюратор; 9 — втулка.

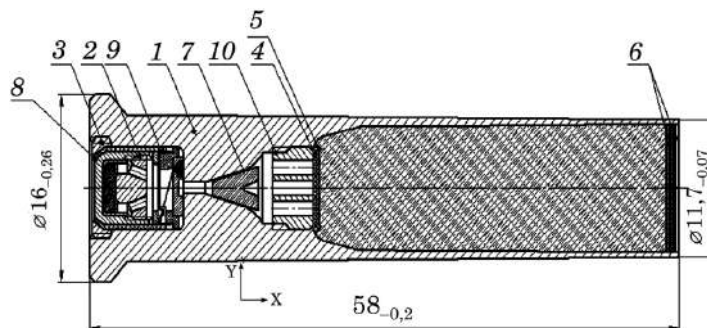


Рис. 7.49

Трубка электроударная И-19:

1 — корпус; 2 — механизм электроударный; 3 — гайка зажимная; 4 — кружок шелковый; 5 — кружок пергаментный; 6 — прокладка; 7 — конус obtюрирующий; 8 — капсуль-воспламенитель; 9 — электровоспламенитель; 10 — втулка.

В настоящее время УТ-36 предназначена для боеприпасов для самоходной артиллерийской установки 2С7 калибра 203 мм «Пион». Из-за своего огромного калибра, сложности и длительности разворачивания при подготовке к стрельбе в стационарном положении «Пион» имеет ограниченное применение, что ограничивает производство УТ-36.

В трубке И-19 вместо пороха ДРП-2 находится трубчатый порошок ТО-34, представляющий собой тот же порошок ДРП-2, но с более мелким зерном (0,2–0,3 мм). Это обеспечивает более высокую плотность заряжения в насыпном виде. Трубка И-19 единственная из всех известных средств воспламенения электрического действия имеет безопасный ток 2,5 А за счет 200 мкм нихромного мостика накаливания.

Средства воспламенения для картузного заряжания являются самостоятельным элементом артиллерийского комплекса и связаны непосредственно с посадочным местом грибовидного стержня затвора и работой всех механизмов орудия. Обтюрация и экстракция ТВ при выстреле сродни работе гильзы уни-тарного патрона.

Опишем технологию снаряжения капсюльных втулок. Данная технология по типу относится к сборочному производству.

Например, типичная обобщенная технология сборки ГУВ-7М состоит из следующих операций:

- 1) лакировки корпусов;
- 2) засыпания пороха в матрицу;
- 3) прессования и выталкивания петарды;
- 4) пайки мостика;
- 5) сборки корпуса с обтюрирующим устройством и петардой;
- 6) нанесения компаунда;
- 7) сборки механизма ударного действия с ЭВ;
- 8) ввинчивания механизма ударного действия с электрозапалом в сборочную единицу;
- 9) запрессовки прокладки в кольцевую втулку;
- 10) окончательной герметизации изделия;
- 11) осмотра втулок;
- 12) упаковки и герметизации коробок;
- 13) формирования партии и отправки коробок на склад.

7.2.5. Электрические средства воспламенения для двигателей и систем пироавтоматики ракетной техники

Надежность работы ракетного двигателя в значительной степени зависит от наличия эффективной системы воспламенения, элементами которой и являются электрические средства воспламенения — электровоспламенители (ЭВП). Системы пироавтоматики объектов ракетно-космической техники и системы воспламенения их двигателей, как правило, состоят из следующих устройств: командно-управляющего блока, электропроводной схемы коммутации, взрывных исполнительных устройств — электровоспламенителей и пиротехнических (пироэнергодатчиков и источника электрического питания) [19]. Кроме жестких габаритных и весовых ограничений, к электрическим средствам воспламенения предъявляются и другие, не менее жесткие требования по обеспечению длительной сохранности объекта как в условиях хранения, так и при воздействии комплекса неблагоприятных факторов (значительных колебаний температур, механических воздействий, радиационных нагрузок и др.). Причинами отказов рассматриваемых средств воспламенения могут также служить: электромагнитная несовместимость с другими электро- и радиосистемами, воздействие на объекты сильных электростатических и электромагнитных полей как естественного (грозовые разряды, электрические разряды в линиях электропередач и др.) происхождения, так и наводимых радиопередающими и приемны-

ми устройствами, радиоизлучающей аппаратурой противника и радиолокационными станциями [20].

К ЭВП также предъявляются следующие требования [3]:

- высокая энергоотдача с единицы веса;
- надежность безотказного действия, доходящая до 0,99999;
- длительные сроки хранения во всех климатических зонах, а также в условиях космического пространства;
- способность выдерживать значительные механические нагрузки (ударные, вибрационные, центробежные);
- малый разброс значений выходного воспламенительного импульса или совершаемой работы.

Рассмотрим основные технические характеристики ряда конструкций ЭВП. Электровоспламенитель ЭВП-8 (рис. 7.50) предназначен для воспламенения пороховых зарядов в двигателях, газогенераторах и пиромеханизмах зенитно-ракетных комплексов.

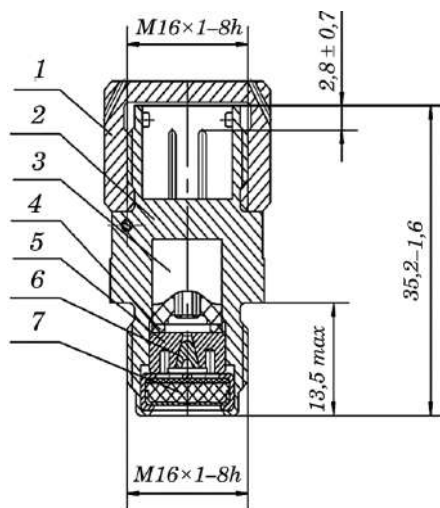


Рис. 7.50

Электровоспламенитель ЭВП-8:

1 — колпачок предохранительный; 2 — корпус; 3 — электровоспламенитель; 4 — шайба; 5 — втулка резьбовая; 6 — конус; 7 — колпачок снаряженный.

Технические характеристики ЭВП-8 приведены в таблице 7.5.

Таблица 7.5

Технические характеристики ЭВП-8 и ЭВП-9

Параметр	Значение параметра	
	ЭВП-8	ЭВП-9
Стойкость к зарядам статического электричества (ЗСЭ)	Безопасен к ЗСЭ $C = 130$ пФ; $U = 15$ кВ	Безопасен к ЗСЭ $C = 130$ пФ; $U = 0.5$ кВ
Ток срабатывания, А	1,3	0,5
$R_{изд}$, Ом	1,0–3,0	5,0–8,0

Параметр	Значение параметра	
	ЭВП-8	ЭВП-9
Мостик накаливания, мкм	30, нихром	16, нихром
Термостойкость, °С	от -60 до +80	±50
Масса пиротехнического заряда, г	0,18±0,01	0,18±0,01
Тип разъема	2РМ14-В1	Проводниковый с наконечниками

Электровоспламенители ЭВП-9 (рис. 7.51а) и ЭВП-9-1 (рис. 7.51б) предназначены для воспламенения пороховых зарядов двигателей противотанковых управляемых снарядов (ПТУРС).

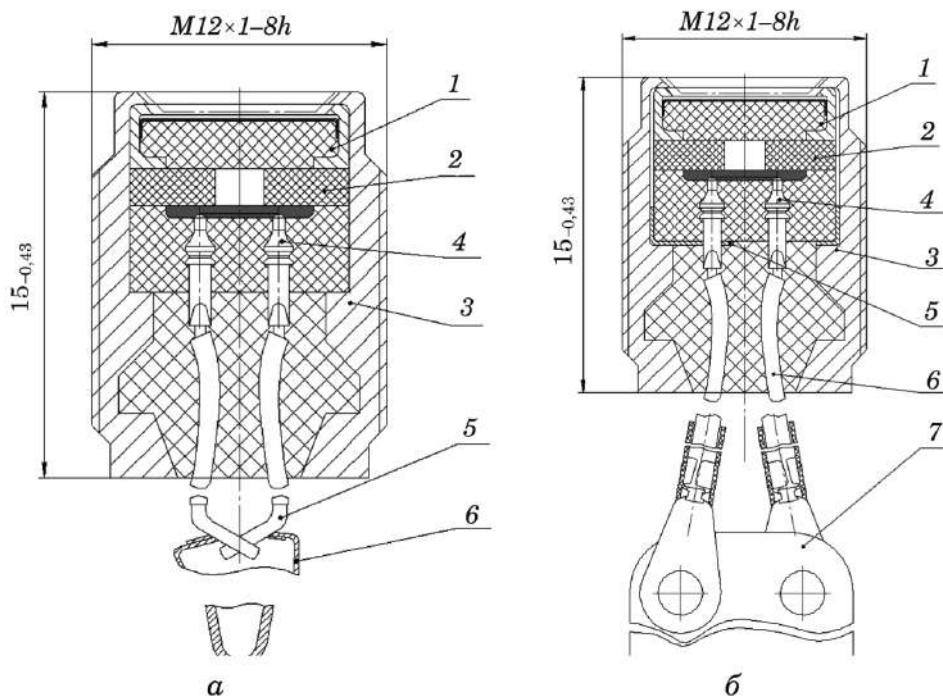


Рис. 7.51

Электровоспламенитель ЭВП-9 (а) и ЭВП-9-1 (б):

а: 1 — колпачок снаряженный; 2 — шайба; 3 — корпус; 4 — электровоспламенитель; 5 — выводы; 6 — скоба; б: 5 — чашечка; 6 — выводы; 7 — скоба.

Технические характеристики ЭВП-9 приведены в таблице 7.5. Характеристики ЭВП-9-1 отличаются от характеристик ЭВП-9 только значениями тока срабатывания (2,1 А) и сопротивления ($R_{изд} = 1,5-2,5$ Ом).

Электровоспламенитель ЭВП-16 (рис. 7.52) предназначен для воспламенения пороховых зарядов двигателей зенитных управляемых ракет. Технические характеристики — в таблице 7.6.

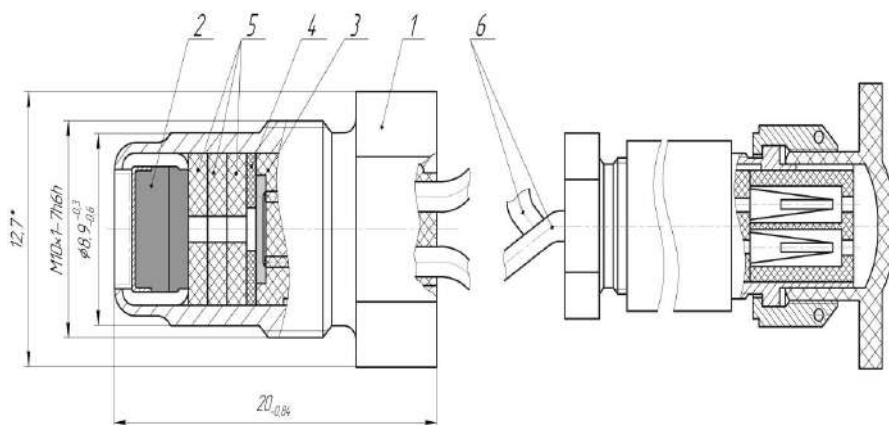


Рис. 7.52

Электровоспламенитель ЭВП-16:

1 — корпус; 2 — колпачок снаряженный; 3 — электровоспламенитель; 4, 5 — шайбы; 6 — выводы.

Электровоспламенитель ЭВП-17 (рис. 7.53) предназначен для воспламенения пороховых зарядов газогенераторов и пороховых аккумуляторов давления неуправляемых ракетных снарядов.

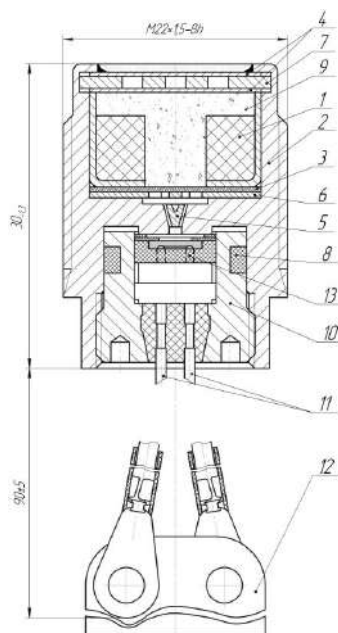


Рис. 7.53

Электровоспламенитель ЭВП-17:

1 — колпачок снаряженный; 2 — корпус; 3, 4 — кружки; 5 — конус; 6 — диафрагма нижняя; 7 — диафрагма; 8 — кольцо; 9 — ДРП-2; 10 — втулка; 11 — выводы; 12 — наконечник; 13 — электровоспламенитель.

Технические характеристики ЭВП-17 приведены в таблице 7.6.

Таблица 7.6

Технические характеристики ЭВП-16 и ЭВП-17

Параметр	Значение параметра	
	ЭВП-16	ЭВП-17
Стойкость к зарядам статического электричества (ЗСЭ)	Безопасен к ЗСЭ $C = 130$ пФ; $U = 15$ кВ	Безопасен к ЗСЭ $C = 130$ пФ; $U = 0,5$ кВ
Ток срабатывания, А	1,3	0,5
$R_{изд}$, Ом	1,0–3,0	5,0–8,0
Мостик накаливания, мкм	30, нихром	16, нихром
Термостойкость, °С	от –60 до +80	±50
Масса пиротехнического заряда, г	0,18±0,01	0,18±0,01
Тип разъема	2PM14-B1	Проводниковый с наконечниками

Электровоспламенитель ПЗ-БП (4С19М) (рис. 7.54) предназначен для за действия шток пневмозатвора блока питания ПТУРС. Технические характеристики ПЗ-БП представлены в таблице 7.7.

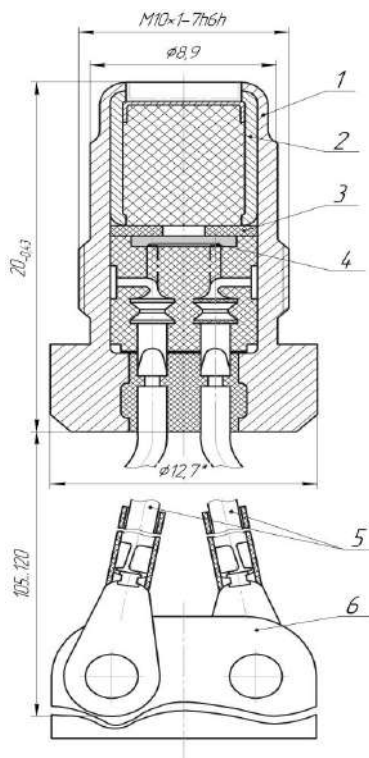


Рис. 7.54

Электровоспламенитель ПЗ-БП (4С19М):

1 — корпус; 2 — колпачок снаряженный; 3 — шайба; 4 — электровоспламенитель; 5 — выходы; 6 — скоба.

Технические характеристики ЭВП-19 представлены в таблице 7.7.

Таблица 7.7

Технические характеристики ЭВП ПЗ-БП и ЭВП-19

Параметр	Значение параметра	
	ЭВП ПЗ-БП	ЭВП-19
Стойкость к зарядам статического электричества (ЗСЭ)	Безопасен к ЗСЭ $C = 130$ пФ; $U = 15$ кВ	Безопасен к ЗСЭ $C = 130$ пФ; $U = 0,5$ кВ
Ток срабатывания, А	1,3	0,5
$R_{изд}$, Ом	1,0–3,0	5,0–8,0
Мостик накаливания, мкм	30, нихром	16, нихром
Термостойкость, °С	от –60 до +80	±50
Масса пиротехнического заряда, г	0,18±0,01	0,18±0,01
Тип разъема	2PM14-B1	Проводниковый с наконечниками

Электровоспламенитель ЭВП-19 (рис. 7.55) предназначен для воспламенения пороховых зарядов двигателей, газогенераторов, отсечных механизмов и пирозамков изделий космической техники.

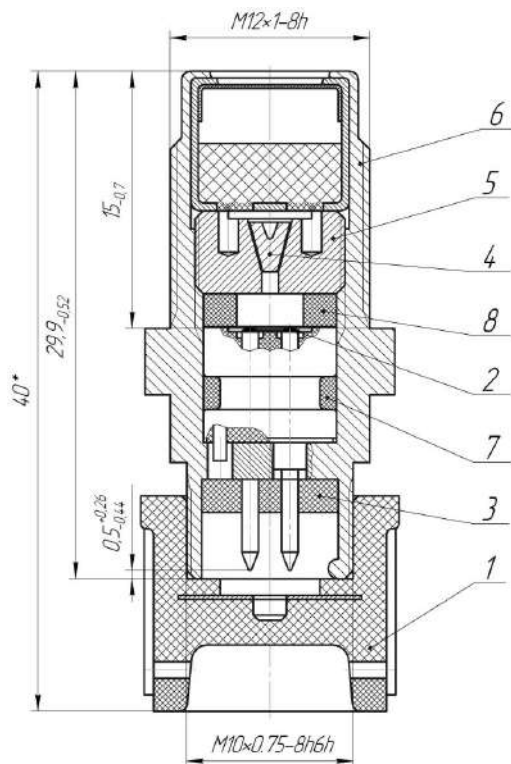


Рис. 7.55

Электровоспламенитель ЭВП-19:

1 — колпачок транспортировочный; 2 — электровоспламенитель; 3, 8 — прокладки; 4 — конус; 5 — втулка резьбовая; 6 — стакан; 7 — кольцо резиновое.

Технические характеристики ЭВП-21 представлены в таблице 7.8.

Таблица 7.8

Технические характеристики ЭВП-21 и ЭВП-27М

Параметр	Значение параметра	
	ЭВП-21	ЭВП-27М
Стойкость к зарядам статического электричества (ЗСЭ)	Безопасен к ЗСЭ $C = 130$ пФ; $U = 15$ кВ	Безопасен к ЗСЭ $C = 130$ пФ; $U = 0,5$ кВ
Ток срабатывания, А	1,3	0,5
$R_{изд}$, Ом	1,0–3,0	5,0–8,0
Мостик накаливания, мкм	30, нихром	16, нихром
Термостойкость, °С	от –60 до +80	±50
Масса пиротехнического заряда, г	0,18±0,01	0,18±0,01
Тип разъема	2РМ14-В1	Проводниковый с наконечниками

Электровоспламенитель ЭВП-21 (рис. 7.56) предназначен для воспламенения пороховых зарядов двигателей систем ориентации.

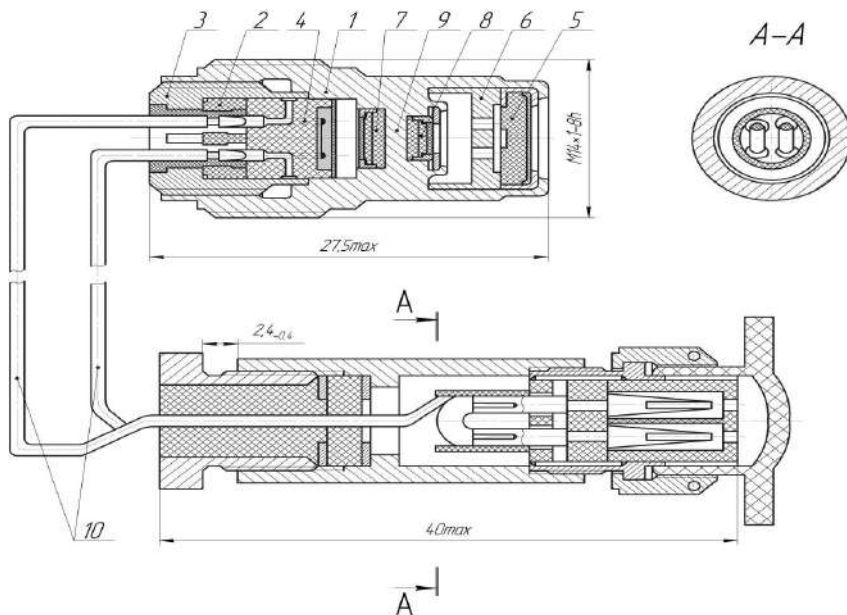


Рис. 7.56

Электровоспламенитель ЭВП-21:

1 — корпус; 2, 6 — втулки; 3 — стакан; 4 — электровоспламенитель; 5 — колпачок снаряженный; 7 — активный заряд; 8 — пассивный заряд; 9 — перегородка; 10 — выводы.

Электровоспламенитель ЭВП-27М (рис. 7.57а) предназначен для воспламенения дополнительных воспламенителей двигателей снарядов РСЗО. Принципиальная электрическая схема ЭВП-27М представлена на рисунке 7.57б.

Технические параметры ЭВП-27М приведены в таблице 7.8.

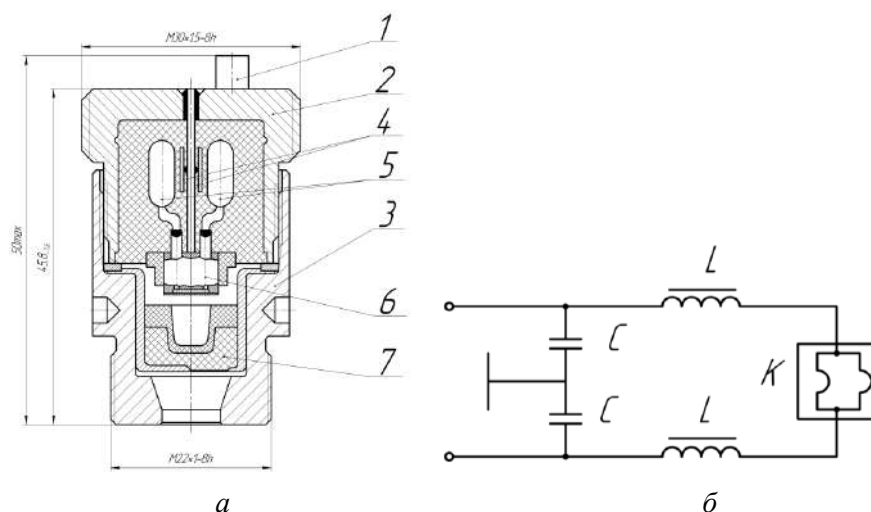


Рис. 7.57

Электровоспламенитель ЭВП-27М (а) и его принципиальная электрическая схема (б):

1 — контакт; 2 — втулка резьбовая; 3 — корпус; 4 — конденсатор; 5 — дроссель; 6 — воспламенитель; 7 — колпачок снаряженный.

Электровоспламенитель 9Х284 (рис. 7.58) предназначен для воспламенения пороховых зарядов противотанковых управляемых снарядов. Технические характеристики представлены в таблице 7.9.

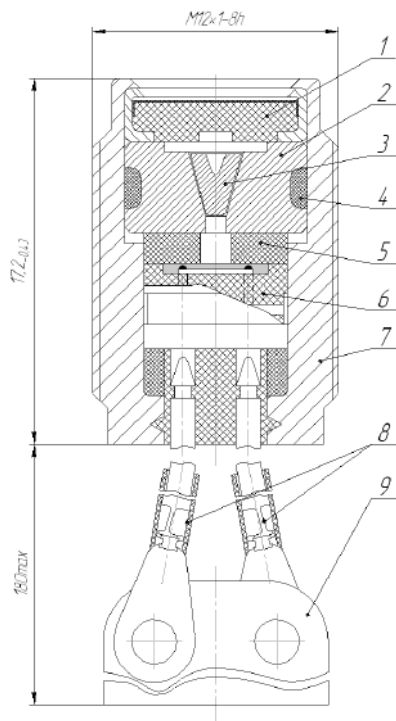


Рис. 7.58

Электровоспламенитель 9Х284:

1 — колпачок снаряженный; 2 — втулка резьбовая; 3 — конус; 4 — кольцо резиновое; 5 — шайба; 6 — электровоспламенитель; 7 — корпус; 8 — выводы; 9 — скоба.

Электровоспламенитель ЭВП-30 (рис. 7.59а) предназначен для воспламенения пороховых зарядов двигателей изделий ракетной техники. Технические характеристики ЭВП-30 представлены в таблице 7.9.

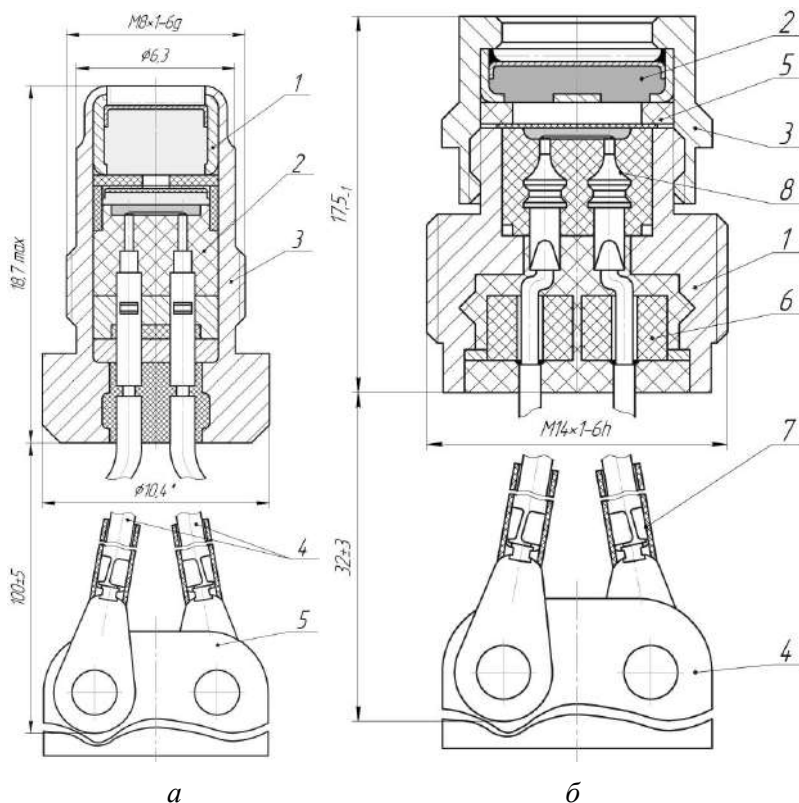


Рис. 7.59

Электровоспламенители ЭВП-30 (а) и ЭВП-31 (б):

а: 1 — колпачок снаряженный; 2 — электровоспламенитель; 3 — корпус; 4 — выводы; 5 — скоба; б: 1 — корпус; 2 — колпачок снаряженный; 3 — втулка; 4 — скоба; 5 — шайба; 6 — конденсаторы; 7 — выводы; 8 — электровоспламенитель.

Электровоспламенитель ЭВП-31 (рис. 7.59б) предназначен для воспламенения пороховых зарядов двигателей, газогенераторов, стопорных механизмов зенитных управляемых ракет. Технические характеристики ЭВП-31 представлены в таблице 7.9.

Таблица 7.9

Технические характеристики ЭВП 9Х284, ЭВП-30 и ЭВП-31

Параметр	Значение параметра		
	ЭВП 9Х284	ЭВП-30	ЭВП-31
Стойкость к зарядам статического электричества (ЗСЭ)	Безопасен к ЗСЭ $C = 130$ пФ; $U = 25$ кВ	Безопасен к ЗСЭ $C = 130$ пФ; $U = 25$ кВ	Безопасен к ЗСЭ $C = 130$ пФ; $U = 25$ кВ

Параметр	Значение параметра		
	ЭВП 9Х284	ЭВП-30	ЭВП-31
Ток срабатывания, А	1,5	2,5	0,6
$R_{изд}$, Ом	4,5–8,0	1,25–2,5	6,0–11,5
Мостик накаливания, мкм	16, нихром	24, нихром	14, нихром
Термостойкость, °С	от –60 до +80	±60	±60
Масса пиротехнического заряда, г	0,16	0,13	0,16
Тип разъема	Проводниковый с наконечниками	Экранированные провода с вилкой под разъем РС4 или наконечники	Проводниковый с наконечниками

7.2.6. Средства воспламенения специального назначения

Средства воспламенения специального назначения отличаются от рассмотренных выше СВ своим функциональным назначением и специфическими требованиями, предъявляемыми к ним.

Средства воспламенения специального назначения электрического действия.

Рассмотрим следующие конструкции изделий: ЭКВ к ППЛ, ЭКВ-3А, ЭКВ-2АЛ, ЭКВ-2АЛ-1, ЭКВ-2АЛ-2 и ЭК-3. Характеристики перечисленных средств воспламенения приведены в таблице 7.10.

Таблица 7.10

Технические параметры ЭКВ к ППЛ, ЭКВ-3А, ЭКВ-2АЛ, ЭКВ-2АЛ-1, ЭКВ-2АЛ-2 и ЭК-3

Параметры	Значения параметров					
	ЭКВ к ППЛ	ЭКВ-3А	ЭКВ-2АЛ	ЭКВ-2АЛ-1	ЭКВ-2АЛ-2	ЭК-3
Сопротивление, Ом	0,5–2	1–5	1–5	0,5–0,9		0,25–1,0
Напряжение срабатывания, В	15,5–16	17				
Ток срабатывания, А			1,0	2,0		3,0
Мостик накаливания, мкм	35, нихром	24, нихром	35, нихром	24, нихром		30, нихром
Масса пиротехнического заряда, г	0,16	0,16	0,14 ± 0,02 (переходной) 0,38 ± 0,03			0,16
Температурная стойкость, °С	–60...+80	–60...+80	±60			–60...+225
Электроразъем	Контактное устройство	Контактное устройство	Центральный провод с наконечником			Контактное устройство

ЭКВ к ППЛ (рис. 7.60а) предназначена для пиропатрона ППЛ, необходимого для перезаряжания авиационных пушек ГШ-23Л.

Электрокапсюльная втулка ЭКВ-3А (рис. 7.60б) является средством воспламенения различных пиромеханизмов.

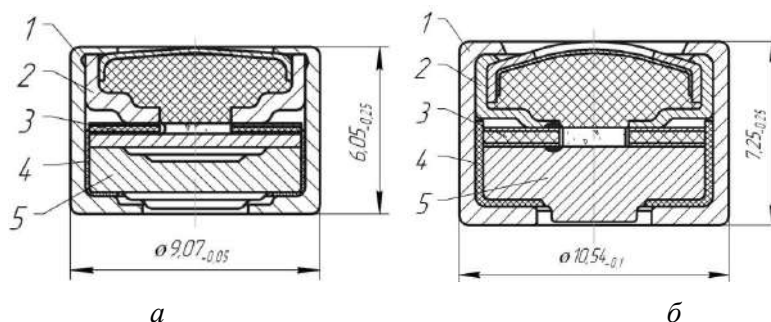


Рис. 7.60

Электрические капсюльные втулки ЭКВ к ППЛ (а) и ЭКВ-3А (б):

1 — оболочка; 2 — колпачок снаряженный; 3 — электровоспламенитель дисковый; 4 — колпачок изоляционный; 5 — контакт.

Электрические капсюльные втулки ЭКВ-2АЛ, ЭКВ-2АЛ-1 и ЭКВ-2АЛ-2 (рис. 7.61а) предназначены: первая — для воспламенения пиротехнической пашки МКВ-70, вторая и третья — для зажигания воспламенителя в объектах «Алазань 2М», «Алазань М», «Алазань 2М-1СТ», «Алазань М-1СТ», «Алазань 2М-Т», «Алазань-90» и «Кристалл».

Электрический капсюль ЭК-3 (рис. 7.61б) предназначен для воспламенения пороха ТПКМ-66К в пиропатроне ППЛ-Т.

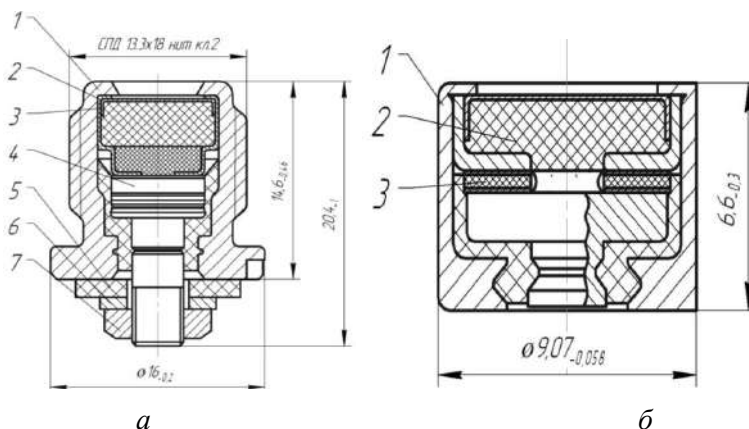


Рис. 7.61

Электрические капсюльные втулки ЭКВ-2АЛ, ЭКВ-2АЛ-1 и ЭКВ-2АЛ-2 (а) и электрический капсюль ЭК-3 (б):

а: 1 — корпус с контактом; 2 — колпачок снаряженный; 3 — чашечка; 4 — электровоспламенитель дисковый; б: 1 — оболочка с контактом; 2 — содержатель снаряженный; 3 — электровоспламенитель дисковый.

СВ специального назначения ударного действия.

Несмотря на то, что такие средства воспламенения насчитывают десятки наименований, рассмотрим только четыре (достаточно типичных) из них, а именно: капсюльные втулки ВК-6, КВМ-3, КВ-К и КВР. Параметры всех четырех втулок приведены в таблице 7.11.

Таблица 7.11

Параметры СВ специального назначения ударного действия

Наименование параметров	Значения параметров			
	ВК-6	КВМ-3	КВ-К	КВР
Ударная энергия срабатывания, Дж	0,471	0,25	0,23	0,4
Диаметр бойка (сфера), мм	2,4	5	2,4	1,6
Выход бойка, мм	2,4	2,5	2	1,8
Масса пиротехнического заряда, г	0,07	0,05	0,023	0,01
Температурная стойкость, °С	±50	±50	±50	±60

Капсюльная втулка ВК-6 (рис. 7.62а) предназначена для воспламенения тепловой маршевой батареи.

Капсюльная втулка КВМ-3 (рис. 7.62б) предназначена для выстрелов к минометам калибра 82 мм и 120 мм, а также для патронов катапультирования.

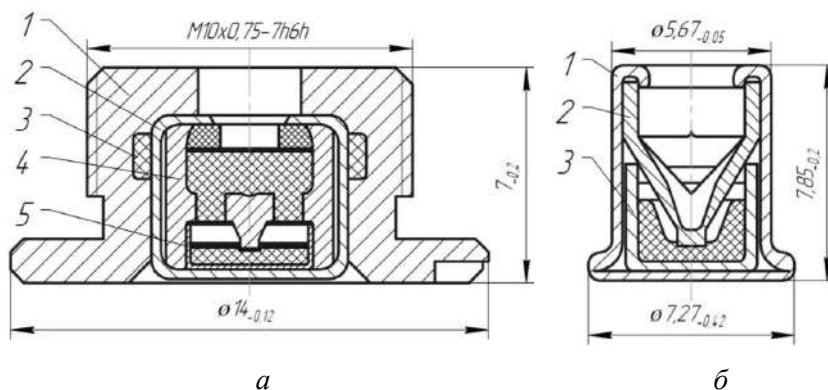


Рис. 7.62

Капсюльные втулки ударного действия ВК-6 (а) и КВМ-3 (б):

а: 1 — корпус; 2 — оболочка; 3 — компаунд; 4 — наковаленка снаряженная; 5 — колпачок снаряженный; б: 1 — оболочка; 2 — наковаленка; 3 — малый капсюль-воспламенитель.

Капсюльная втулка ударного действия КВ-К (рис. 7.63а) является элементом воспламенения воспламенителя ВГК-4Д10-0800А1 и пиропатрона катапультирования.

Капсюльная втулка ударного действия КВР (рис. 7.63б) является средством воспламенения в патронах «Резак», которые предназначены для перере-

зания парашютных строп, а также для воспламенения изделий специального назначения.

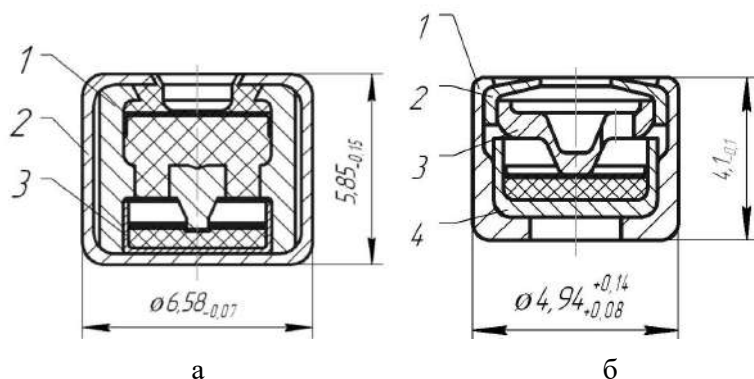


Рис. 7.63

Капсюльные втулки ударного действия KB-K (а) и KBP (б):

а: 1 — наковаленка стержневая; 2 — оболочка; 3 — колпачок снаряженный; б: 1 — оболочка; 2 — чашечка обтюрирующая; 3 — наковаленка; 4 — колпачок снаряженный.

7.3. Средства детонирования

7.3.1. Классификация средств детонирования и технические требования к ним

К средствам детонирования относятся капсюли-детонаторы различного действия. Средства детонирования служат для генерирования мощного взрывного импульса, необходимого для возбуждения детонации в заряде бризантного взрывчатого вещества в боеприпасах, боевых частях и других взрывных устройствах различного назначения.

Существующие капсюли-детонаторы можно разделить на следующие виды [21] (подчеркнем, данная классификация условна, как и любая другая, и зависит от вкусов ее авторов).

1. По назначению (применению):

- а) ракетно-артиллерийские;
- б) подрывные (инженерные);
- в) для ручных гранат;
- г) специальные.

2. По принципу действия (КД по п. д), е), ж) рассматриваются в качестве перспективных и в большинстве случаев не являются серийными изделиями):

а) лучевые (в артиллерийских и инженерных боеприпасах и ракетных боевых частях);

б) наковальные (преимущественно в артиллерийско-минометных боеприпасах, а также в ручных гранатах, противотанковых и противопехотных минах и осколочных авиабомбах);

в) двойного действия — напольно-лучевые (в артиллерийских боеприпасах);

г) электрические (в боевых частях ракетного оружия, инженерных, артиллерийских и других боеприпасах и взрывных устройствах);

д) оптические (лазерные) (в ракетно-космической технике) [22];

е) электромеханические (перспективные КД для широкого круга БП) [23];

ж) полупроводниковые (перспективные КД для широкого круга БП) [24, 25].

3. По характеру снаряжения (типу заряда):

а) простые (содержат заряд только из инициирующего ВВ);

б) комбинированные (заряд состоит из двух частей: инициирующего и бризантного ВВ).

4. По времени замедления (для промышленных электродетонаторов):

а) мгновенного действия (время срабатывания от 2 до 40 мс в зависимости от типа ЭД);

б) короткозамедленного действия (время замедления 25, 50, 75, 100, 150, 250 мс);

в) замедленного действия (время замедления 0,5; 0,75; 1; 2; 4; 6; 8 и 10 с).

В ракетно-артиллерийских и инженерных боеприпасах наиболее распространены комбинированные лучевые и электрические капсули-детонаторы, напольные КД распространены меньше [21].

Все капсули-детонаторы должны удовлетворять требованиям соответствующих нормативных документов.

Лучевые капсули-детонаторы должны безотказно действовать от луча огня, напольные — от накола жалом. Они должны быть достаточно мощными, чтобы вызвать детонацию зарядов БВВ.

Общие требования к КД (например, безопасность при транспортировке и в обращении, стойкость к действию инерционных перегрузок (к сотрясениям), стойкость при хранении и к температурным воздействиям и др.) соответствуют требованиям, предъявляемым к КВ, и изложены в разделе 7.2.1. Отметим, что в общем виде часть требований к ЭД промышленного назначения приведена в [26].

7.3.2. Лучевые капсули-детонаторы

Типичная схема лучевого КД приведена на рисунке 7.64. Независимо от назначения устройство лучевого КД принципиально одинаково для всех типов конструкций данного класса. По сути, КД состоит из оболочки, чашечки и капсульного заряда. Оболочка — цельнотянутый или точеный колпачок из алюминия и его сплавов (АМг), меди или мельхиора со сплошным дном. Толщина стенок оболочки — 0,1–0,7 мм. Прочность оболочки определяет степень безопасности КД при его эксплуатации. Если высота оболочки не превышает 2–3 диаметров, то она называется колпачком, если превышает 5–6 диаметров — гильзой. Оболочки некоторых КД по условиям их использования имеют буртик (как это показано на рис. 7.64). Это необходимо, если КД помещается в дополнительный детонатор. В этом случае оболочка «висит» в гнезде детонатора. Ряд

оболочек имеют резьбу для крепления капсюля по месту его размещения. В некоторых неотчетливых случаях применяют бумажные оболочки.

Высота оболочки — от 6,5 до 15 мм, диаметр от 3,5 до 6,1 мм.

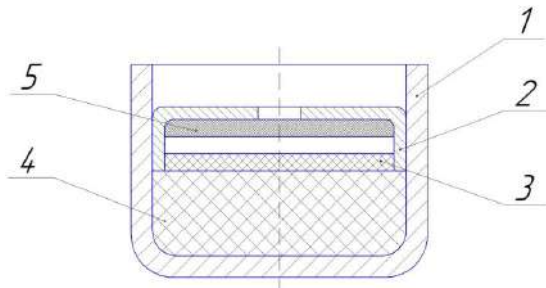


Рис. 7.64

КД лучевого действия:

1 — оболочка (колпачок, гильза); 2 — чашечка; 3 — ИВВ; 4 — БВВ; 5 — фольга.

Форма оболочки (гильзы, колпачка) и геометрические размеры определяют и детонирующую способность капсюля, поскольку она зависит не только от массы ВВ, но при одной и той же массе заряда и от его формы: максимальное действие получается в осевом (а не в боковом) направлении при определенном соотношении длины заряда к диаметру. При увеличении этого соотношения до известного предела инициирующее действие КД увеличивается.

Чашечка (изготавливается холодной штамповкой) служит для надежного крепления капсюльного заряда в оболочке КД и усиления его действия. Для изготовления чашечки используют алюминий, медь, латунь или железо. Выбор материала чашечки обуславливается необходимостью исключения химического взаимодействия между металлом и ИВВ, которое размещено в чашечке. Чашечки изготавливаются высотой от 1,6 до 7,35 мм, диаметром от 3,1 до 5,3 мм.

В дне чашечки имеется одно (по оси) или несколько отверстий диаметром 2,0–2,5 мм, вырубленных изнутри, чтобы не было заусенцев и острых краев, закрываемых шелковой сеткой, нитролаком или специальным полотном и предназначенных для облегчения прорыва луча пламени к капсюльному заряду. Чашечка удерживается на месте за счет сил трения и лака, нанесенного по кольцу в месте контакта чашечки с колпачком.

Капсюльный заряд лучевых КД, как правило, комбинированный и состоит из зарядов первичного и вторичного ВВ. В качестве первичного ВВ преимущественно применяется азид свинца массой 0,2–0,4 г. Для повышения чувствительности капсюля к лучу пламени, поскольку азид свинца недостаточно чувствителен, поверх него помещается 0,02–0,08 г ТНПС. Заряд ИВВ, запрессованный под давлением 30–50 МПа, целиком помещается в чашечке.

В качестве вторичного ВВ в КД лучевого действия чаще всего применяется ТЭН, масса которого в артиллерийских капсюлях-детонаторах составляет 0,05–0,30 г, в подрывных — от 0,5 до 1,0 г. Кроме ТЭНа, достаточно широко применяется гексоген. Могут применяться ДИНА, октоген, гексанитростельбен и другие мощные, высокочувствительные к взрывному импульсу бризантные

ВВ. Заряд вторичного ВВ располагается по большей части в оболочке и частично в чашечке. Давление его запрессовки составляет 60–120 МПа.

Капсюлям-детонаторам дается наименование (обозначение) либо по типу взрывателей, в которых они применяются, либо (чаще всего) по конструкции оболочки и составу заряда [14]. Например, наименование ТАТ-1 означает: капсюль-детонатор первого образца, содержит ТНРС (первое «Т»), азид свинца («А»), ТЭН или тетрил (второе «Т»), оболочка капсюля имеет буртик. Если в качестве БВВ используется гексоген, то обозначение примет вид ТАГ-1, в случае отсутствия буртика у оболочки перед обозначением номера ставится ноль: ТАТ-02 [15].

Подрывные капсюли-детонаторы для взрывных работ в горном деле по международному торговому соглашению начала XX в. должны иметь определенные внешние размеры в зависимости от массы заряда и, соответственно, от его инициирующей способности. Обозначаются они возрастающими номерами от 1 до 10 в соответствии с увеличением массы заряда БВВ. Наиболее распространенными являются капсюли-детонаторы № 8 (рис. 7.65), у которых как в России, так и за рубежом масса заряда БВВ равна 1 г.

Металлическая гильза КД-8 имеет вогнутое дно в форме полусферы с целью усиления кумулятивного действия КД, направленного вдоль оси.

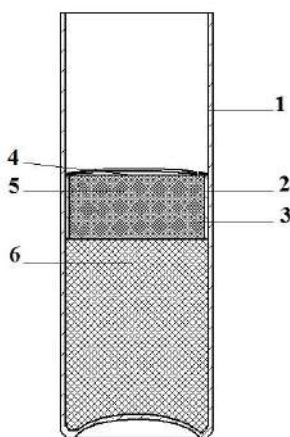


Рис. 7.65

Капсюль-детонатор № 8-А:

1 — гильза; 2 — чашечка; 3 — ИВВ (азид свинца); 4 — шелковая сетка; 5 — ИВВ (стифнат свинца); 6 — БВВ (ТЭН, гексоген).

Более подробно подрывные КД и технология их изготовления будут изложены в разделе 7.3.6.

7.3.3. Накольные капсюли-детонаторы

Общее устройство наковых капсюлей-детонаторов ничем не отличается от устройства лучевых капсюлей-детонаторов: оболочка, чашечка, заряд (рис. 7.66).

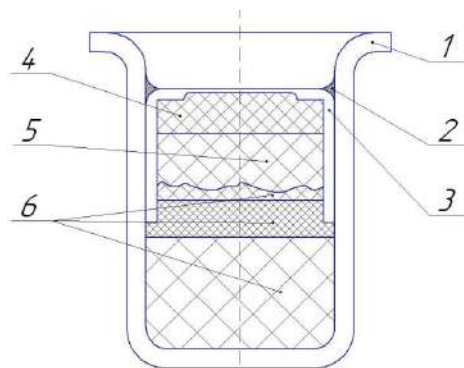


Рис. 7.66

Капсюль-детонатор напольного действия:

1 — колпачок; 2 — чашечка; 3 — лак; 4 — напольный состав; 5 — ИВВ (азид свинца); 6 — БВВ (ТЭН, гексоген).

Отличия от КД лучевого действия заключаются в следующем: обычно КД напольного действия меньше по размерам и чашечка 2 не имеет отверстия, но имеет утонение подобно показанному на рисунке 7.52 для облегчения прокола жалом и повышения безотказности срабатывания. Типичная рецептура напольного состава 4 следующая: ТНПС кристаллический — 50%, азотнокислый барий ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) — 20%, антимоний (Sb_2S_3) — 25%, тетразен — 5%. Применяется и более чувствительный состав: азид свинца — 70%, антимоний (Sb_2S_3) — 25%, тетразен — 5%.

Однако встречаются конструкции напольных капсюлей-детонаторов, имеющих чашечку с отверстиями, закрываемыми шелковой сеткой, как у лучевых капсюлей детонаторов.

Напольные капсюли-детонаторы обозначаются либо по типу взрывателей, в которых они используются, либо номерами, например КД-Н-2 («Н» — напольный).

7.3.4. Технология снаряжения капсюлей-детонаторов лучевого и напольного действия

Существуют нераздельные и раздельные способы снаряжения КД-Л и КД-Н. Образцы КД, приведенные на рисунках 7.56 и 7.58, снаряжают раздельным способом.

Рассмотрим их снаряжение (раздельным способом). По этому способу снаряжение колпачков ведут на чашечной, колпачковой линии. На колпачковую линию переносят снаряженные чашечки и проводят окончательное снаряжение.

Работа на чашечной линии.

Вырубку шелковых (полотняных) кружков проводят на шариковых вырубных станках в матрицы, причем диаметр кружков на 0,1 мм больше внутреннего диаметра чашечек. Чашечки набирают в сборки с помощью перегрузок. Накладывают вырубные решетки на коллективную сборку с чашечками и пере-

талкивают кружки в чашечки. Контролируют прочность крепления кружков, не допускается его отсутствие, сдвиг кружка, выдернутая нить, двойной кружок.

Передают сборки на линию, где все операции проводят в бронированных кабинах. Насыпают необходимую массу ТНРС объемным способом на насыпном приборе, прессуют при удельном давлении 30–45 МПа. Насыпают азид свинца требуемой массы. Насыпают необходимую навеску ТЭНа или гексогена. Прессуют при давлении 75 МПа. Удаляют пыль с внутренней поверхности. Контролируют высоту запрессовки ВВ, отбраковывают высокие и низкие чашечки. Передвигают сборки с чашечками на колпачковую линию.

Работа на колпачковой линии.

Набирают колпачки в коллективную сборку, причем расположение отверстий в сборке должно соответствовать расположению отверстий в сборке для чашечек.

Передают сборки на линию снаряжения в кабинах. Насыпают на насыпном приборе БВВ необходимой массы. Прессуют при давлении 120 или 180 МПа в зависимости от вида БВВ. Такие высокие давления необходимы для получения высокого значения скорости детонации и, как следствие, высокой иницирующей способности КД. Насыпают навеску БВВ другой массы.

Накладывают сборки с чашечками после чашечной линии на сборку с колпачками. Перед наложением чашечную сборку перевортывают, снимают поддон, накладывают накладку с направляющими.

Окончательно прессуют с одновременным переталкиванием чашечек в колпачковую сборку при давлении 50 МПа. Осуществляют механическую чистку КД по внутренней поверхности марлевым поддоном, увлажненным спиртом и сухим мягким фетром.

Контролируют глубину посадки чашечки групповым методом на станке с калибровочными головками. Забракованные при контроле КД фиксируются запоминающим устройством. Выталкивают КД в приемную сборку с отметкой бракованных изделий на поверхности донной части колпачка в виде точек или рисок. Передают КД на отделочные операции и укупорку. Забракованные КД, если невозможно исправление брака, отправляются на уничтожение.

На отделочных операциях производят лакировку стыка чашечки с колпачком, сушку, проверку внешнего вида и размеров. Все операции проводят в огороженных металлических кабинах за столами. За рабочим местом должно быть не более 100 КД. Колпачки вставляют в гнезда папковых коробочек, упаковывают, формируют партию из 10 000–40 000 изделий и отправляют на испытания по указанию ОТК.

Отличия в технологических процессах изготовления КД-Л и КД-Н состоят в параметрах усилия прессования (для КД-Н они значительно выше), а также в отсутствии операции с сеточкой для КД-Н.

7.3.5. Капсюли-детонаторы электрического действия

7.3.5.1. Общие сведения о КД электрического действия

Капсюли-детонаторы электрического действия называются электродетонаторами и обозначаются аббревиатурой ЭД.

Электродетонаторы представляют собой капсули-детонаторы, действующие за счет преобразования электрической энергии в тепловую. В конструкциях электродетонаторов так или иначе объединены электровоспламенители и лучевые капсули-детонаторы. При этом в зависимости от типа электровоспламенителя электродетонаторы подразделяются на:

- 1) мостиковые (типичный ЭД — на рис. 7.67а);
- 2) и безмостиковые — электроискровые (типичный пример электроискрового ЭД на рис. 7.67б).

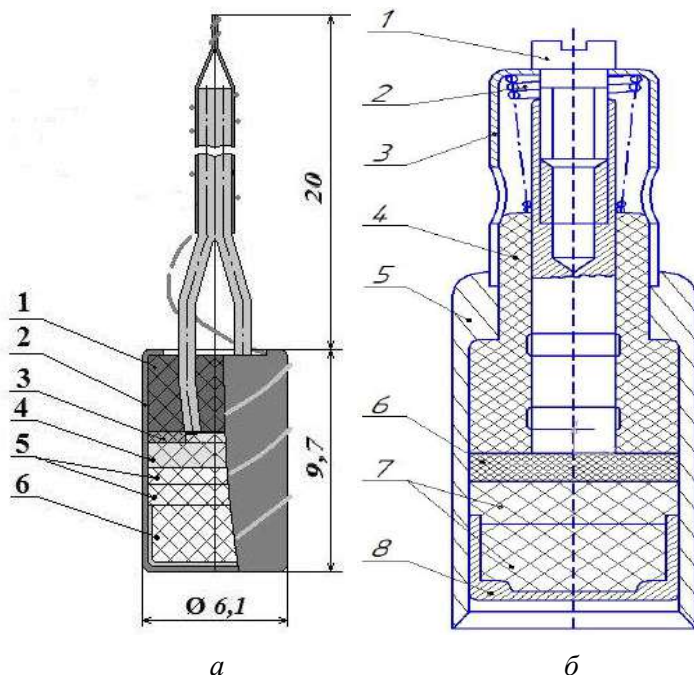


Рис. 7.67

Конструкция ЭД-0,5-9 и ИЭД-6:

а: 1 — колодочка; 2 — корпус; 3 — шайба; 4 — ИВВ (азид свинца); 5, 6 — БВВ; *б:* 1 — винт закорачивающий; 2 — пружина; 3 — контактный колпачок; 4 — изолятор; 5 — гильза; 6 — состав СТГ-4,0; 7 — октоген; 8 — чашечка.

Также существуют конструкции электродетонаторов (в России это в основном промышленные ЭД, в США применяются и в боеприпасах) без электровоспламенительных узлов, действие которых основано на электрическом взрыве проводника (мостика) (см. раздел 6.5).

В США также существуют конструкции электроискровых электродетонаторов без электровоспламенительного узла (и, соответственно, без применения ИВВ) [23].

7.3.5.2. Электродетонаторы для боеприпасов мостикового типа и технология их изготовления

К электрическим детонаторам мостикового типа, применяющимся во взрывательных устройствах артиллерийских боеприпасов и боевых частей ракет, предъявляются особо жесткие требования по мгновенности (от 5 мкс) и однообразию действия. Разброс по времени срабатывания должен составлять десятки нс.

Быстродействие боеприпасных ЭД обеспечивается прежде всего максимальным сближением электровоспламенителя с капсюлем-детонатором (рис. 7.67а и 7.68). Зарядом электровоспламенителя может быть слой первичного ВВ (азид свинца на рис. 7.58а) или псевдо-ИВВ (ТНРС) (рис. 7.68), или смесь ТНРС (20–40%) с азидом свинца (80–60%). Благодаря введению ТНРС чувствительность воспламеняющего заряда к нагреву от мостика резко увеличивается, обеспечивая высокую безотказность действия капсюлей [20]. Заряд БВВ может состоять из слоев ТЭНа и октогена, либо только из одного (ТЭНа), либо только из октогена или другого БВВ.

На рисунке 7.68 представлена конструкция малогабаритного ЭД с электровоспламенителем на печатной плате. Конструкция представляет собой латунную втулку 3, установленную на печатную плату 1 из фольгированного стеклотекстолита толщиной 0,5 мм. На контактные площадки платы напаян мостик накаливания из нихромовой проволоки марки Х20Н80-ВИ диаметром 30 мкм. Во втулку запрессованы навеска ИВВ 5 в количестве и навеска ТЭНа 6 в количестве совместно с чашечкой 7, в которую запрессован октоген. Края втулки закатаны на чашечку. В контактные отверстия платы впаяны провода 4 из проволоки ММЛ 0,40 длиной 90–100 мм.

Существует значительное число опубликованных патентов на конструкции мостиковых низковольтных ЭД без ИВВ, действие которых основано на быстропротекающем режиме перехода горения БВВ в детонацию (ПГД). В некоторых конструкциях к этому режиму добавляется принцип ударного инициирования БВВ, который может сочетаться с принципом пьезоэлектрического воздействия на БВВ (см. ниже). В таких конструкциях реализуется несколько механизмов перехода процесса горения в детонацию.

В рассматриваемых ЭД заряд БВВ делится на инициирующую и основную части. Иницирующая часть заряда помещается в различные металлические оболочки, как тонкостенные, так и в толстостенные [27], для обеспечения ускоренного перехода горения БВВ в детонацию. В качестве БВВ, применяемых в инициирующих зарядах, предлагаются гексоген (1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадициклогексан), вещество «Н» (бистринитроэтилендинитрамин), ТЭН и смеси этих веществ с алюминием [27]. Размещение инициирующей части заряда в отдельной оболочке связано с тем, что послышное горение ряда БВВ в замкнутом объеме способно переходить к взрывному горению системы, а затем, в случае относительно больших размеров заряда, и в детонационный режим [12, 28]. Однако, как правило, средства инициирования имеют небольшие габариты, что, собственно, и ограничивает возможности создания СИ без ИВВ.

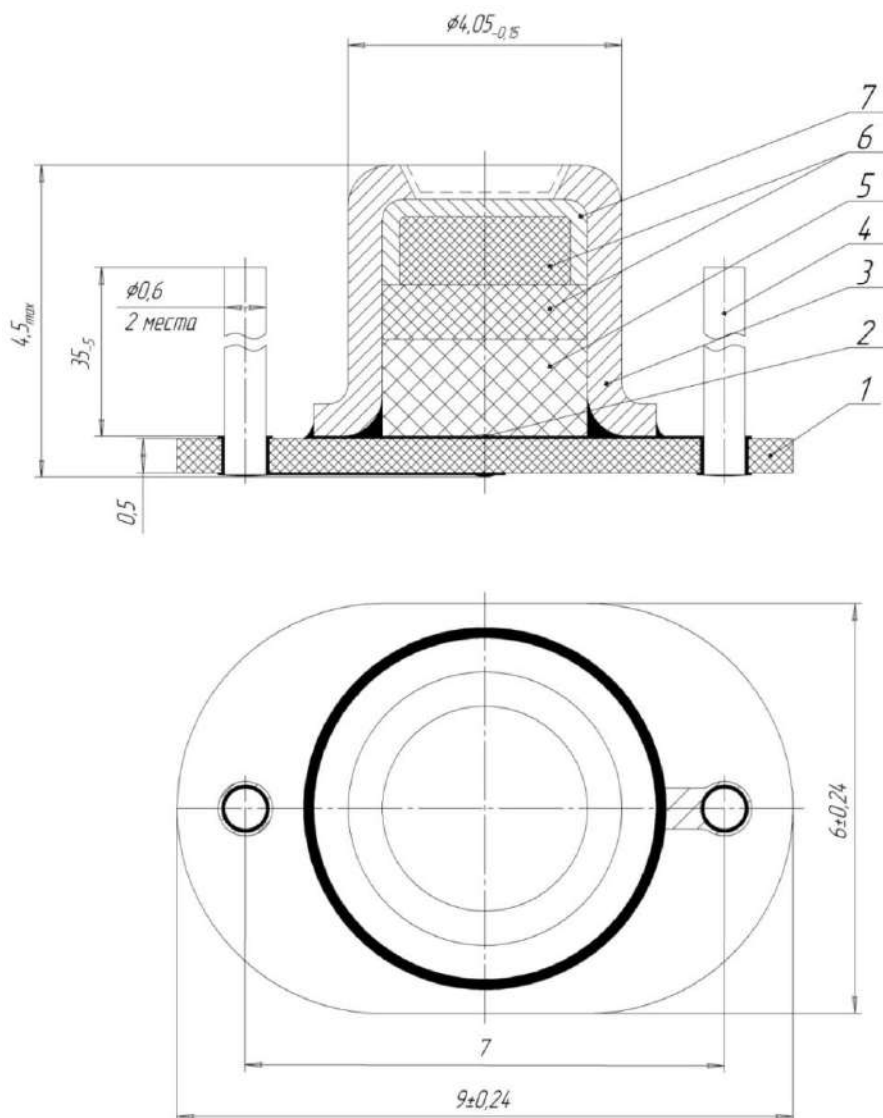


Рис. 7.68

Конструкция ЭД с ЭВ на печатной плате:

1 — плата печатная; 2 — мостик накаливания; 3 — втулка; 4 — выводные провода; 5 — ИВВ (ТНПС); 6 — БВВ; 7 — чашечка.

Рассмотрим некоторые конструкции предлагаемых мостиковых ЭД без ИВВ. На рисунке 7.69 представлен ЭД с ударным элементом, роль которого играет тонкая прочная перегородка, метаемая газами быстрогорящего состава.

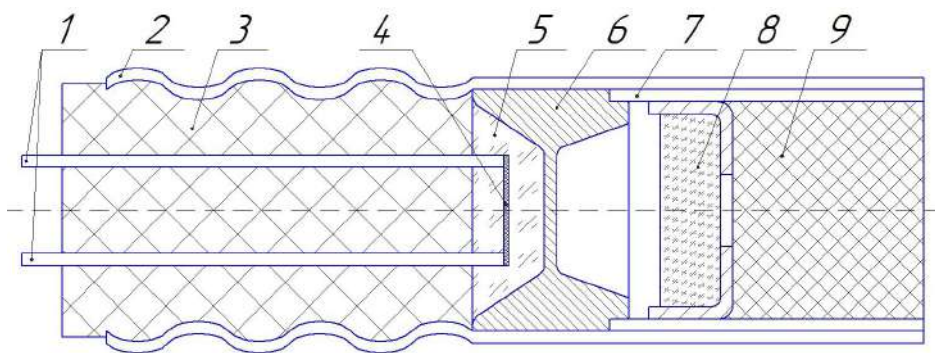


Рис. 7.69

Низковольтный ЭД с метаемой пластиной:

1 — подводные провода; 2 — корпус; 3 — диэлектрическая термопластовая пробка; 4 — мостик; 5 — газовый быстрогорящий состав; 6 — крышка с мембраной; 7 — внутренний корпус; 8 — БВВ; 9 — прессованный заряд БВВ.

В этом ЭД при подаче рабочего тока воспламеняется в замкнутом объеме быстрогорящий состав 5. Высокое давление образующихся газов приводит к разрушению мембраны по кольцевой канавке. Вырезанная таким образом пластинка разгоняется газами до высокой скорости, достаточной для возбуждения детонации. Пластика ударяет по заряду высокодисперсного БВВ 8, запрессованному при небольшом удельном давлении. В заряде БВВ 8 возникает детонационный процесс, который ускоряется при приближении к дну капсюля. Ударная волна, пройдя через отверстие в дне капсюля, встречается с плоской поверхностью запрессованного при более высоком удельном давлении заряда БВВ 9. В идеальном случае при отражении ударной волны давление возрастает в восемь раз. В итоге в заряде БВВ 9 возникает детонационный режим с более высокими параметрами.

В конструкции ЭД, которая является разновидностью рассмотренной конструкции, вместо быстрогорящего газового состава используется заряд из состава на основе пикрата калия, горящего в почти замкнутом объеме. Взрывной процесс передается промежуточному заряду из прессованного ТЭНа, в котором предполагается развитие низкоскоростной детонации. Под действием продуктов детонации ТЭНа разрушается мембрана, которая, разогнавшись до скорости, достаточной для надежного инициирования БВВ, ударяет по герметичному капсюлю с зарядом ТЭНа. В этом заряде возникает уже режим нормальной детонации. Этот детонатор предназначен для возбуждения процессов детонации в промышленных малочувствительных ВВ.

Конструкция ЭД повышенной безопасности ЭД-ПБ, основанная на принципе ПГД, приведена на рисунке 7.70 [27]. В этой конструкции инициирующий заряд БВВ помещен в металлическую цилиндрическую оболочку (МЦО). МЦО размещена в стандартной гильзе КД № 8, что облегчает выпуск ЭД-ПБ в рамках действующего производства.

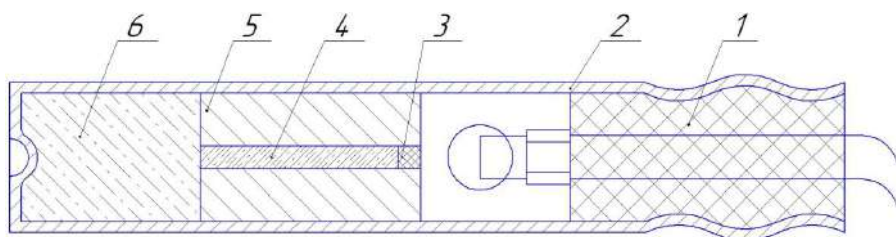


Рис. 7.70

Конструкция ЭД-ПБ:

1 — ЭВ; 2 — гильза; 3 — воспламенительный состав; 4 — иницирующий заряд ТЭНа; 5 — МЦО ($D_2 = 6,4$ мм, $d_2 = 2,9$ мм); 6 — основной заряд БВВ.

При срабатывании электровоспламенителя (ЭВ) огневой импульс от ЭВ зажигает воспламенительный состав, горение которого вызывает горение ТЭНа (вещества «Н» и др.) в МЦО (из сталей Ст.3, Сталь 45, А12 и др., длиной 20 мм). Горение БВВ в МЦО переходит в детонацию, которая возбуждает детонацию основного заряда БВВ (гексогена, ТЭНа и др.).

Конструкция мостикового ЭД без ИВВ, предложенная в патенте [29], в которой сочетается ударное и пьезоэлектрическое воздействие на БВВ, приведена на рисунке 7.71.

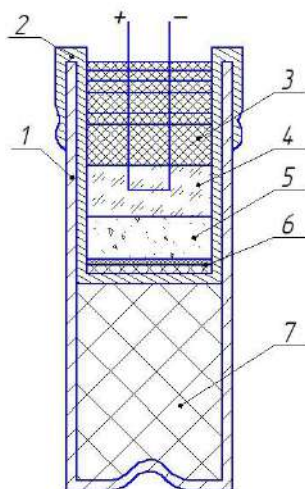


Рис. 7.71

Низковольтный ЭД с пьезоэффектом:

1 — корпус; 2 — колпачок; 3 — воспламенительный узел; 4 — пиротехнический состав; 5 — пьезоэлемент; 6 — первичный заряд БВВ (ТЭН, октоген, гексоген); 7 — основной заряд БВВ (ТЭН, октоген, гексоген).

Электродетонатор работает следующим образом. При подключении воспламенительного узла 3 к источнику начального импульса происходит воспламенение пиротехнического состава (ПС) 4. Под действием давления газов, образующихся в процессе горения ПС, пьезоэлемент 5 из поляризованной пьезо-

керамики приобретает достаточную скорость для удара по первичному заряду БВВ. Под действием механических напряжений от удара и электрического поля, возникающего от прямого пьезоэффекта, в первичном заряде БВВ возникает детонационный процесс, который передается на основной заряд БВВ.

Технология изготовления ЭД мостикового типа

Рассмотрим технологию изготовления мостикового ЭД на примере укрупненного технологического процесса изготовления электродетонатора ЭД-0,5-9 (рис. 7.67а).

Укрупненный техпроцесс изготовления ЭД-0,5-9.

Стадии техпроцесса:

— подрезка проводов колодочки. После подрезки необходимо измерить длину проводов при помощи линейки. Длина проводов колодочки 21 ± 5 мм. Не допускаются изгибы проводов, нарушения изоляции проводов, заусенцы на срезе провода;

— лужение проводов колодочки. Осмотреть провода на чистоту поверхности. Лудить провода, отступив от торца колодочки от 3 до 7 мм. Температура расплавленного припоя должна быть от 240 до 280°C. Работнику ОТК необходимо контролировать правильность ведения операции не реже трех раз в смену. Залуженные концы проводов промываются полосканием в двух сосудах с водой и в сосуде со спиртом;

— пайка мостика накаливания и проверка электрического сопротивления цепи (должно быть от 5 до 10 Ом). Проволока 0,009 Х20Н80;

— надевание замыкающего колпачка КЗ-1 на концы проводов;

— взвешивание навесок: азид свинца $0,01 \pm 0,01$ г, ТЭН $0,05 \pm 0,01$ г;

— прессование: поставить на поддон сборочную единицу, надеть на матрицу направляющую; высыпать навеску ИВВ, затем навеску БВВ. В процессе работы необходимо протирать канал матрицы парафинированной тканью, навернутой на деревянную палочку, или жгутом из парафинированной ткани. Давление прессования 50 до 80 МПа;

— отбраковка: отбраковать изделия с грубыми дефектами: трещинами, надрывами, помятостями, поврежденной чашечкой, оторванными или надломленными проводами;

— закатка бортиков;

— проверка по размерам, отбраковка изделий по нижнему пределу чувствительности и проверка сопротивления мостиков накаливания;

— закорачивание:

1) нарезается проволока МЛ на отрезки длиной 115 ± 5 мм;

2) корпус изделия обертывается проволокой в 3–4 витка, один конец проволоки оставляется длинным;

3) проволока скручивается, обеспечивая при этом прочное крепление витков на корпусе изделия;

4) провода и замыкающий колпачок обертываются длинным концом проволоки 5–6 витками;

— формирование партии;

— упаковка готовых изделий и отправка на склад готовой продукции.

7.3.5.3. Искровые электродетонаторы для боеприпасов

Безмостиковый искровой электродетонатор, обладающий высокой мгновенностью, срабатывает при подаче на контакт и корпус капсуля высокого (0,7–10 кВ) напряжения. Бортовыми источниками тока служат батареи, энергия которых используется для зарядки конденсатора, разряжаемого через искровой промежуток или пьезоэлектрические генераторы высокого напряжения, необходимые для приведения в действие пьезоэлектрических взрывательных устройств (ПВУ).

Искровые электродетонаторы, срабатывающие при подаче высокого напряжения бортовой батареи, разработаны на базе капсулей-детонаторов ТАТ [21]. В этом случае капсуль-детонатор ТАТ-2 снабжается искровым узлом в виде пластмассовой изолирующей втулки с центральным контактом (рис. 7.72).

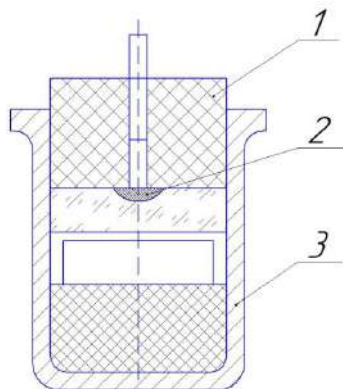


Рис. 7.72

Конструкция искрового ЭД:

1 — изолирующая втулка; 2 — контакт; 3 — ТАТ-2.

Для повышения надежности срабатывания ЭД в промежуток между чашечкой и пластмассовой втулкой помещается 20 мг азида свинца.

Искровые электродетонаторы, применяющиеся в ПВУ, должны иметь требуемую в узких пределах чувствительность, стабильность действия, высокую надежность, достаточно простую технологию и приемлемую стоимость.

В отечественной практике серийно выпускались три ИЭД указанного типа: ЗЖ1 (рис. 7.73), ИЭД-6 (рис. 7.67б) и ИЭД-7 [24]. Конструкция ИЭД ЗЖ1 реализована по схеме, представленной на рисунке 7.18 (по сути, в нашей стране эта конструкция является классической). ИЭД ЗЖ1 (рис. 7.73) состоит из корпуса (гильзы) 4, центрального электрода в изоляции 5, чашечки с отверстием 7, зарядов ИВВ (азид свинца) 8 и БВВ (ТЭН) 9 и колпачка 10, закрывающего заряд БВВ 9.

Искровой промежуток выполнен в виде кольцевого зазора между центральным электродом и отверстием в чашечке, контактирующей с корпусом, разделенных массой ИВВ.

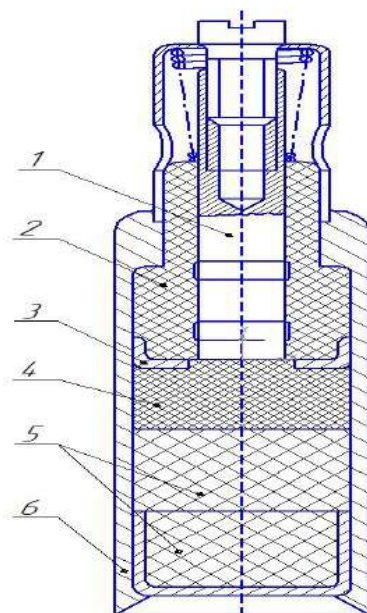


Рис. 7.73

Конструкция искрового электродетонатора ИЭ 3Ж1:

1 — центральный электрод; 2 — изолятор; 3 — чашечка с отверстием; 4 — ИВВ (азид свинца декстриновый); 5 — БВВ (ТЭН); 6 — корпус.

При применении в качестве ИВВ азида свинца кристаллического (АСкр) величина искрового зазора 0,15–0,205 мм, при применении азида свинца декстринового (АСд) искровой зазор в пределах 0,35–0,405 мм.

Колпачок 2 с помощью винта 1 закорачивает при хранении и транспортировке центральный электрод 5 с корпусом 4. Пружина 3 способствует раскорачиванию ИЭД перед постановкой его в изделие. В изделии с помощью винта 1 производится подключение центрального электрода к клемме «+» источника тока, а корпус 4 соединяется с контуром заземления. После выстрела при ударе снаряда по преграде во взрывателе срабатывает пьезоэлемент — источник тока. На центральный электрод 5 подается заряд «+», а на чашечку 7, контактирующую с корпусом 4, заряд «-». При этом между электродом 5 и чашечкой 7 в самом узком зазоре должна проскочить искра (возникнуть плазменный канал), способная возбудить детонацию в ИВВ (в азиде свинца). Напряжение пробоя зависит от влажности PbN_6 , поэтому в цехе сборки ИЭД необходимо следить за постоянством влажности воздуха. Для того чтобы чувствительность ИЭД не изменялась при хранении, транспортировке и во взрывателе, торцевую поверхность колпачка 10 покрывают двойным слоем лака 11, уделяя особое внимание границе соединения колпачка с корпусом. Так как изделие достаточно миниатюрное (диаметр 6–7 мм, высота 14–16 мм) для колодочки-изолятора используется материал с высокой электрической прочностью.

Недостатком конструкции ИЭД 3Ж1 является и высокое напряжение срабатывания и большой разброс по нему же [30].

ИЭД 3Ж1 работает от напряжения 0,7–3,0 кВ с отдельными выскоками до 3,4 кВ. Снижение напряжения срабатывания возможно получить уменьшением величины напряжения пробоя ИВВ, заполняющего искровой зазор, путем введения в него мелкодисперсной токопроводящей добавки. Такой способ повышения чувствительности безмостиковых средств инициирования получил широкое распространение за рубежом [31] и в отечественных разработках — электродетонаторах ИЭД-6 и ИЭД-7 [24]. Теоретическое обоснование данного способа приведено в [32, 33].

Значение величины напряжения срабатывания ИЭД в этом случае зависит от ряда факторов, а именно: от чувствительности ИВВ к тепловому импульсу, дисперсности и влажности ИВВ, параметров подрывного контура, обеспечивающих необходимую скорость ввода электрической энергии в ИВВ, дисперсности токопроводящих добавок, их обволакивающей способности и высокой проводимости.

Основными параметрами, которые обеспечивают напряжение срабатывания, являются электрофизические характеристики и процентное содержание в составе токопроводящей добавки.

Так, для ИЭД-6 напряжение срабатывания находится в диапазоне 0,5–2,0 кВ, для ИЭД-7 напряжение срабатывания — 0,3–1,2 кВ.

Такие небольшие характеристики срабатывания обеспечиваются введением в азид свинца кристаллического (АСкр) 4,0%-ного коллоидного графита для ИЭД-6 (состав СТГ-4,0) и 4,5%-ного коллоидного графита в АСкр (состав СТГ-4,5) для ИЭД-7.

Безопасность электродетонаторов обеспечивается их 100%-ной отбраковкой в процессе изготовления: подачей пяти импульсов напряжением 500 В для ИЭД-6 и 300 В — для ИЭД-7.

Операция отбраковки искровых электродетонаторов трудоемкая, наблюдается большой отход (до 20%) изделий, при этом не выявляются малочувствительные изделия (с напряжением срабатывания выше заданного).

Для обеспечения электрических и энергетических параметров ИЭД к токопроводящим составам (ТПС) СТГ, применяемым для снаряжения ИЭД-6 и ИЭД-7, в соответствии с нормативной документацией вводятся ограничения по чувствительности и сопротивлению. Так, для состава СТГ-4,0, оцениваемого в ИЭД, от 500 В должно срабатывать не более 20%, а от 1700 В не менее 80% (в сумме 100%); для состава СТГ-4,5 от 300 В должно срабатывать не более 20%, а от 1200 В не 80%. Сопротивление ИЭД должно быть не менее 5 МОм. С учетом этих ограничений в процессе производства отбраковывается до 30–40%. Стабильность энергетических параметров составов СТГ зависит от равномерности смешения коллоидного графита с АСкр.

За основу технологии производства токопроводящего состава СТГ взята технология получения АСкр, при этом суспензия коллоидного графита в этиловом спирте добавляется в раствор азотнокислого свинца при непрерывном перемешивании.

В целом же можно отметить, что у электродетонаторов с ТПС СТГ имеются следующие основные недостатки: повышенная трудоемкость изготовле-

ния и оценки состава по электрическим и энергетическим параметрам. Кроме того, они имеют значительный разброс по напряжению срабатывания (невозможность получения высокооднородной смеси), обладают низкой технологичностью изготовления и высокой себестоимостью (в связи с большой отбраковкой как составов, так и изделий в целом) [30]. Такие недостатки ставят под сомнение дальнейшую перспективу изготовления и применения ИЭД с ТПС СТГ.

Технологический процесс изготовления ИЭД ЗЖ1:

1. *сборка искровых узлов.* На сборку поступает центральный электрод 5 (рис. 7.73) с напрессованной на него колодочкой-изолятором 6, винт 1, колпачок 2, пружина 3 и гильза (корпус) 4. Все узлы скрепляются винтом, а наличие пружины контролируется через сквозное отверстие в колпачке 2. Таким образом, самая первая операция закорачивает корпус с центральным электродом, делая максимально безопасными все последующие операции;

2. *досылка чашечки 7 с отверстием* в корпус производится механическим способом. Так как зазоры между деталями малы, то для преодоления сил трения приходится использовать специальные приспособления. Точные размеры деталей в настоящее время позволяют не контролировать зазор между центральным электродом 5 и острой кромкой чашечки 7 с отверстием, прилегающей к колодочке-изолятору 6;

3. *взятие навески азида свинца кристаллического или декстринового* весовым способом и *насыпка ИВВ* осуществляются в индивидуальные сборки, в которых собранное изделие располагается искровым узлом вниз. Навеска ИВВ — $0,18 \pm 0,02$ г. Эта и последующая операции осуществляются по правилам охраны труда за щитами;

4. *прессование* на прессе постоянного давления при удельном давлении прессования $p = 62,5$ МПа;

5. *подсыпка ТЭНа* поверх ИВВ навеской $m = 0,04 \pm 0,01$ г;

6. *снаряжение колпачков 10* ТЭНом $m = 0,09 \pm 0,02$ г. Колпачки заранее набраны в коллективные сборки;

7. *прессование ТЭНа* в колпачки на гидравлическом прессе в коллективных сборках или индивидуально на прессе постоянного давления при удельном давлении прессования $p = 145$ МПа;

8. *контроль высоты запрессовки;*

9. *досылка основного заряда* (т. е. колпачка 10 с ТЭНом) в перевернутом виде в корпус осуществляется на прессе постоянного давления при удельном давлении прессования $p = 62,5$ МПа;

10. *контроль глубины посадки колпачка 10* в корпусе 4;

11. *лакировка колпачка* по месту стыка с корпусом;

12. *контроль искрового зазора.* Для этого свинчивают винт 1, снимают за щитом закорачивающий колпачок 2 с пружиной 3, помещают ИЭД в специальную сборку и в бронекабине пять раз подают на каждый ИЭД электрический импульс от конденсатора с емкостью $C = 100$ пФ, заряженного до напряжения $U = 800$ В. Отсутствие срабатывания свидетельствует о нормальном качестве ЗЖ1.

13. сдача ИЭД ЗЖ1 ОТК и представителю Заказчика после выполнения программы испытаний.

В заключение настоящего раздела коснемся конструкции электродетонатора двойного действия ЭД-ДД (рис.7.74), который был разработан в начале 60-х гг. прошлого века.

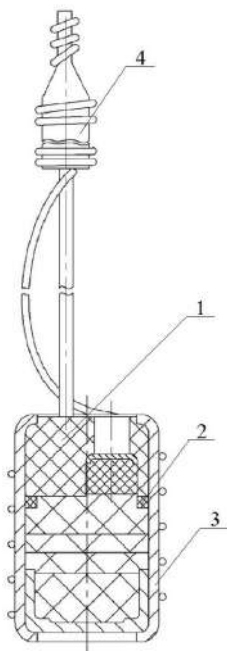


Рис. 7.74

Конструкция ЭД-ДД:

1 — узел электровоспламенительный снаряженный; 2 — колпачок; 3 — шайба; 4 — колпачок замыкающий.

В конструкции ЭД-ДД имеется электровоспламенительная цепь (мостик накаливания, проводники) и огнепроводная цепь (расположенный в сквозном канале колодки заряд ТНРС воспламеняется от форта пламени).

7.3.5.4. Электродетонаторы для разрушения разрывных болтов и инициирования ДУЗ

В настоящем разделе рассмотрим электродетонаторы для средств разделения ракетно-космической техники (разрывные болты и детонирующие удлиненные заряды), о которых речь пойдет в разделах 7.5.1 и 7.5.2. Такие электродетонаторы получили специальное название — электродетонирующее устройство (ЭДУ).

Наиболее широко применяются ЭДУ-1, ЭДУ-2 и ЭДУ-4, разработанные в конце 70-х — начале 80-х гг. прошлого века. Рассмотрим конструкцию ЭДУ на примере ЭДУ-2 (рис. 7.75а), предназначенного для разделения корпусов разрывных болтов.

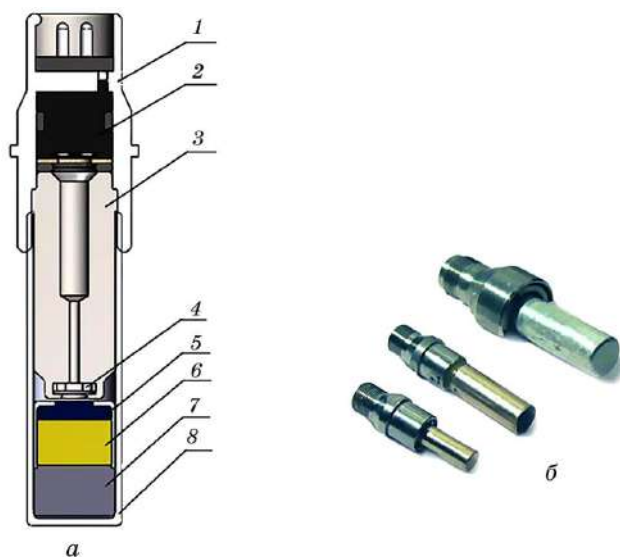


Рис. 7.75

Конструктивная схема ЭДУ-2 (а) и вид ЭДУ после сборки (б):

ЭДУ-1, ЭДУ-2, ЭДУ-4 (слева направо).

ЭДУ-2 состоит из стального стакана (1), в который помещен электровоспламенитель мостикового типа (2), obtюрирующего устройства, состоящего из корпуса obtюратора (3) и диафрагмы (4), и капсуля-детонатора (КД) лучевого действия, включающего воспламенительный заряд ТНРС (5), инициирующий заряд азида свинца (6) и основной заряд октогена (7), снаряженные в гильзу (8). Крепление всех узлов ЭДУ-2 обеспечивается резьбовым соединением гильзы КД и стакана. Стакан также имеет наружную резьбу для навинчивания гайки розетки соединителя РС4. Монтаж ЭДУ-2 в корпусе разрывного болта осуществляется с помощью накидной резьбовой втулки с конической внутренней поверхностью, соответствующей профилю конической поверхности стакана.

Механизм функционирования всех ЭДУ аналогичен механизму функционирования обычных мостиковых электродетонаторов типа ЭД-8 за тем отличием, что в нем предусмотрена obtюрация продуктов срабатывания КД. В ЭДУ-2 с этой целью используется obtюрирующее устройство диафрагменного типа, представляющее собой корпус с центральным каналом переменного сечения, в котором размещена подвижная пластинка — диафрагма, имеющая четыре периферийных (смещенных относительно центра) отверстия.

При подаче электрического тока на мостик накаливания ЭДУ-2 за счет выделяющегося джоулева тепла поджигается нанесенный на мостик воспламенительный состав. Форс газообразных продуктов проходит по центральному ступенчатому каналу корпуса obtюратора, толкает диафрагму, закрывающую выход из центрального канала, и через периферийные отверстия в диафрагме поджигает воспламенительный заряд, находящийся в КД. Газообразные продукты его срабатывания перемещают диафрагму в обратном направлении, при

этом центральный канал корпуса обтюлятора закрывается и газообразные продукты туда не поступают. Это позволяет избежать разрушения ЭВ и стакана в процессе взрыва и образования нежелательных осколков. Кроме того, ликвидация оттока газообразных продуктов несколько улучшает условия воспламенения инициирующего заряда КД. Его горение практически мгновенно переходит в детонацию, передаваемую заряду бризантного взрывчатого вещества. Детонация последнего обеспечивает разделение корпуса разрывного болта в первую очередь за счет ударно-волнового воздействия на его стенки.

ЭДУ-1 имеет два варианта исполнения. Один применяется для разделения корпусов разрывных болтов с разрушающей нагрузкой не более 40 кН, другой — в системах разделения на основе детонирующих удлиненных зарядов (см. раздел 7.5). Конструктивно оба варианта аналогичны ЭДУ-2, но имеют КД и обтюрирующие устройства меньших размеров, гильзы, снабженные фланцем, и резьбовые втулки, служащие для крепления всех узлов в стакане. Между собой варианты исполнения ЭДУ-1 отличаются массой бризантного взрывчатого вещества.

ЭДУ-4 предназначен для разделения корпусов разрывных болтов с разрушающей нагрузкой не более 300 кН. Отличается от ЭДУ-1 большими размерами электровоспламенителя, стакана, обтюрирующего устройства, КД и резьбовой втулки. Обтюрирующее устройство, используемое в ЭДУ-4, относится к конусному типу.

Для всех рассмотренных в данном разделе ЭДУ (ЭДУ-1, ЭДУ-2, ЭДУ-4) рабочий ток срабатывания составляет 1 А. Сопротивление мостиков накаливания 1–2 Ом. Характеристики всех трех типов ЭДУ представлены в таблице 7.12.

Таблица 7.12

Параметры электродетонирующих устройств

Тип ЭДУ	Масса, г	Масса навески БВВ, г	Диаметр стакана, мм	Диаметр гильзы, мм	Максимальная разрушающая нагрузка силового корпуса, кН
ЭДУ-1	18	0,15–0,26	13,5	7	40
ЭДУ-2	29	0,56	13,5	10	180
ЭДУ-4	87	1,72	25	14	300

7.3.6. Подрывные средства инициирования и технология их изготовления

В настоящее время при ведении взрывных работ в гражданских отраслях промышленности (в основном в нефтегазовой и в горнорудной) применяются три основных метода инициирования промышленных взрывчатых веществ и изделий на их основе: электровзрывание, предусматривающее использование электродетонаторов (получивших в нефтегазовой промышленности название взрывных патронов), и три неэлектрических метода.

Исторически первый неэлектрический метод взрывания носит название *огневой способ взрывания*. В данном способе инициирования зарядов ВВ ис-

пользуются лучевые капсули-детонаторы, соединенные с отрезком огнепроводного шнура (ОШ).

Огнепроводный шнур (рис. 7.76) представляет собой сердцевину из дымного пороха с оплеткой из хлопчатобумажных или льняных нитей, покрытой водоизолирующей массой. Такая оболочка позволяет пороху медленно и равномерно гореть, предохраняет сердцевину от механических повреждений и от проникновения влаги.

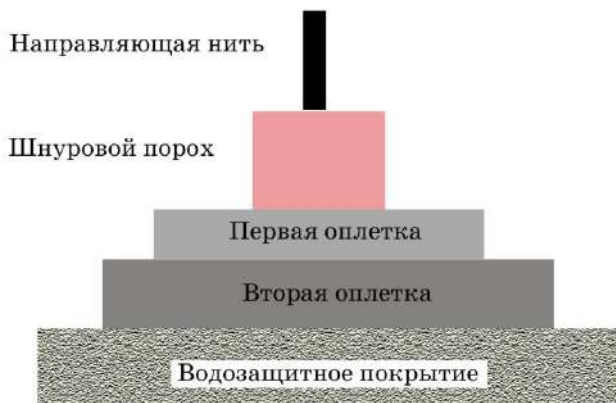


Рис. 7.76

Огнепроводный шнур

Управление пространственно-временной последовательностью взрывания системой ОШ-КД осуществляют, изменяя длину отрезков ОШ, поджигаемых одновременно. Но из-за большого разброса (10%) и низкой скорости горения ОШ (около 1 см/с) эффективность взрывания огнем способом крайне низкая. Временные интервалы между моментами срабатываний двух соседних зарядов ВВ могут быть только большими (500–1000 миллисекунд). Фактические значения интервалов могут колебаться в очень широких пределах и даже принимать отрицательные значения, например отрезок ОШ длиной 205 см может сгореть быстрее, чем отрезок длиной 195 см. Поэтому нарушения пространственно-временной последовательности взрывания при огневом способе практически неизбежны.

Одним из самых существенных недостатков огневого способа является высокий уровень опасности, связанный с наличием открытой поверхности ИВВ в КД. Операция изготовления зажигательной трубки (сборки КД и ОШ), выполняемая вручную в условиях потребителя, неоднократно приводила к взрывным травмам и даже к гибели персонала. Поэтому в настоящее время огневой способ инициирования зарядов ВВ применяется редко.

Тем не менее огневой способ в ряде случаев является практически незаменимым (например, при подрыве весеннего льда на реках с целью предотвращения ледяных заторов). Для его реализации отечественная промышленность выпускает лучевые капсули-детонаторы КД8-С, КД8-А, КД8-Б и КД8-МА (конструктивно они весьма схожи с КД-8А (рис. 7.65)), несколько видов ОШ

(ОША, ОШП), а также вспомогательные средства для воспламенения ОШ: зажигательные патроны ЗП-Б и электрозажигатель. В соответствии с ГОСТ 6254-85 «Капсюли-детонаторы для взрывных работ. Технические условия» капсюли-детонаторы КД8-С, КД8-Б и КД8-А предназначены для взрывания зарядов взрывчатых веществ на всех видах взрывных работ, за исключением работ в шахтах, опасных по газу и пыли, при температуре окружающей среды от -60 до $+45^{\circ}\text{C}$ для капсюлей-детонаторов КД8-С и КД8-Б и от -60 до $+60^{\circ}\text{C}$ для капсюлей-детонаторов КД8-А.

Два других неэлектрических метода предусматривают использование инициирующих устройств на основе ударно-волновых трубок (УВТ) и детонирующих шнуров (ДШ) совместно с пиротехническим реле (РП). Кроме того, применяются сочетания этих двух последних методов, например комбинированная система взрывания, включающая шнуры, реле и устройства на основе ударно-волновых трубок.

Номенклатура отечественных СИ для неэлектрического взрывания с использованием ДШ и РП включает три типа реле (РП-Н, РП-Д, РПЭ-2) и более десяти марок шнура (ДШЭ-12, ДШЭ-9, ДШЭ-6, ДШ-А, ДШМ-Э, ДШН-10, ДШН-8, ДШН-6 и др.).

Взрывание с использованием ДШ и РП по качеству управления взрывом уступает электрическому взрыванию. Взрывание зарядов осуществляют только группами порядно через интервалы времени, обеспечиваемые РП. РП, в отличие от ЭД, инициируются последовательно друг за другом и располагаются на поверхности, а не внутри зарядов ВВ. Это обуславливает возможность подбоя еще не сработавших ДШ и РП кусками породы, образовавшимися при взрыве соседних скважинных зарядов. Для снижения вероятности подбоя время срабатывания РП, определяющее временной интервал между взрывами соседних зарядов, ограничивают 50 мс, тогда как при использовании ЭД доступны интервалы замедлений от 20 до 10 000 мс. Срабатывание ДШ сопровождается большим боковым энерговыделением, что приводит к существенным физико-химическим превращениям контактирующего с ним заряда ВВ и снижению его эффективности. Порядное взрывание групп зарядов ВВ характеризуется сильным сейсмическим эффектом и высокой интенсивностью воздушных ударных волн. Вместе с тем взрывание с использованием ДШ и РП обеспечивает неограниченную производительность и высокий уровень безопасности в отношении блуждающих токов. Поэтому до конца 90-х гг. оно оставалось основным способом ведения взрывных работ на земной поверхности.

Системы инициирования на основе УВТ появились в конце 80-х гг. прошлого века и за короткий промежуток времени заняли доминирующие позиции на мировом рынке. В России за последние 20 лет объемы потребления возросли на два порядка: с сотен тысяч до десятков миллионов штук.

Конкурентные преимущества систем инициирования на основе УВТ обусловлены тем, что при достаточно низкой цене они, во-первых, представляют самые широкие возможности управления групповыми взрывами скважинных или шпуровых зарядов, так как обеспечивают создание замедлений как на поверхности, так и внутри скважинных или шпуровых зарядов. Во-вторых, имеют

неограниченную производительность взрывания. В-третьих, обладают высоким уровнем безопасности при производстве и применении как в отношении электрических, так и в отношении механических воздействий.

Ударно-волновая трубка представляет собой детонирующий шнур типа *Нонел* (см. раздел 7.4.1), в котором реализуется пылевоздушная детонация. Ударно-волновая трубка, используемая в современных инициирующих устройствах, состоит из трех слоев (рис. 7.77).



Рис. 7.77

Ударно-волновая трубка (поперечный разрез)

Внутренний слой из иономера — серлина (сополимер этилена и карбоновой кислоты) обеспечивает хорошую адгезию ВВ к внутренней поверхности УВТ и высокую радиальную прочность, необходимую для исключения прорывов газов при прохождении детонационного процесса по внутреннему каналу. В среднем и наружных слоях используются полиэтилены низкой плотности разных марок. Они обеспечивают высокую прочность на разрыв (до 30 кг), химическую стойкость, позволяющую использовать УВТ в агрессивных средах (например, в простейших ВВ, содержащих дизельное топливо), большое относительное удлинение с сохранением работоспособности (не менее 100% при 20°C и не менее 25% при -35°C). Диаметр УВТ составляет от 3,0 до 3,6 мм, диаметр канала — около 1 мм.

На внутренние стенки ударно-волновой трубки нанесен октоген, который обеспечивает необходимые высокотемпературные режимы экструзии при изготовлении УВТ. Линейная плотность октогена находится в пределах от 12 до 24 мг/м, дисперсность — в пределах от 2500 до 3200 см²/г. Такие параметры заряда обеспечивают надежное инициирование УВТ от ЭД, КД, ДШ, КВ, специальных пусковых устройств, а также поддержание скорости пылевоздушной детонации на уровне 2000 м/с, при этом разброс скорости составляет не более 10%.

Детонационный процесс в УВТ представляет собой инициируемое ударной волной, распространяющейся по внутреннему каналу трубки, «взрывное горение» сорванных с поверхности частиц ВВ, сгорание которых обеспечивает подпитку ударной волны и стационарность распространения процесса. Давление в ударном фронте составляет 3–4 МПа, но из-за кратковременности действия (~ 100 мкс) нарушение целостности УВТ не происходит.

Отсутствие бокового энерговыделения у УВТ позволяет размещать присоединенные к ней КД, задающие время инициирования, не только на поверх-

ности, но и непосредственно в скважинных зарядах. Внутрискважинное замедление дает возможность использования схем взрывания, которые невозможны в системах ДШ-РП.

Особенности детонационного процесса обуславливают нечувствительность УВТ к механическим воздействиям, например удару ковшом экскаватора. Тем самым обеспечивается существенное превосходство в безопасности по отношению к ДШ.

Российские предприятия выпускают системы «Искра», «Коршун-М», Rionel и Exel, имеющие пиротехническое замедление, и электронную систему «Искра-Т». «Искра», «Искра-Т» и «Коршун-М» — отечественные разработки. Система Rionel принадлежит фирме Махат, Испания; система Exel — фирме Orica, Австралия. Каждая система включает поверхностные и скважинные (шпуровые) инициирующие устройства с широким диапазоном времени срабатывания.

Рассмотрим неэлектрическую систему инициирования на примере системы «Искра-Т» (рис. 7.78). Данная система инициирования предназначена для инициирования боевиков скважинных и шпуровых зарядов при проведении взрывных работ на земной поверхности, а также в подземных выработках шахт и рудников, не опасных по газу или пыли, где допущено применение неперехранительных ВВ II класса. Иницирующие устройства системы «Искра-Т» содержат КД, соединенный с отрезком УВТ.

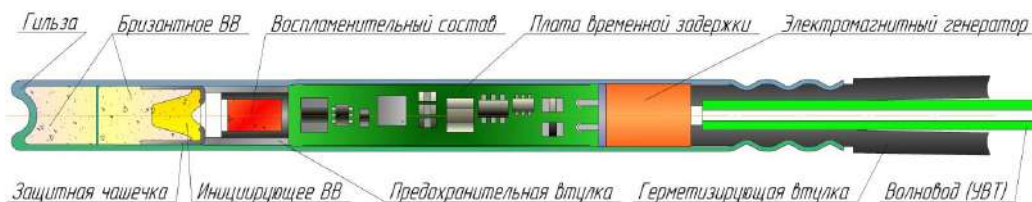


Рис. 7.78

Конструкция устройства «Искра-Т»

Но вместо пиротехнического замедлителя в КД используется электронный модуль, состоящий из платы временной задержки и электромагнитного генератора, объединенных с электровоспламенителем (рис. 7.79). Замена пиротехнического замедления на электронное дает существенное повышение точности срабатывания устройств.

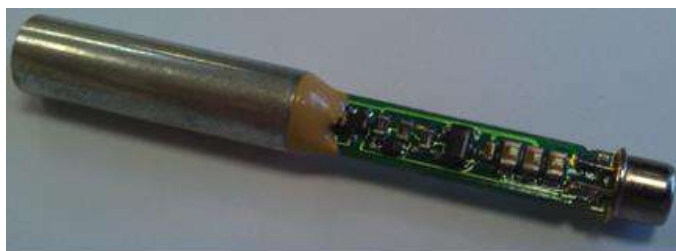


Рис. 7.79

Модуль электронного замедлителя

КД устройства «Искра-Т», по сути, является электронным детонатором с механическим (ударным) воздействием от ударной волны, создаваемой УВТ. Преобразование механической энергии в электрическую происходит в электромагнитном генераторе.

Электромагнитный генератор (рис. 7.80) содержит постоянный магнит цилиндрической формы с осевой намагниченностью и две катушки, намотанные на каркас. Воздействие ударной волны от УВТ на постоянный магнит заставляет его перемещаться по каналу каркаса. При входе магнита в первую катушку происходит увеличение магнитного потока, пронизывающего витки катушки, и возникает э. д. с. При удалении магнита от первой катушки магнитный поток, проходящий через нее, уменьшается и возникает э. д. с. обратной полярности. Одновременно магнит приближается ко второй катушке. Магнитный поток, проходящий через нее, увеличивается и возникает э. д. с. такого же знака, что и в первой катушке, так как катушки намотаны в разные стороны. Благодаря тому, что катушки соединены последовательно, напряжение с двух катушек складывается и сигнал увеличивается примерно в два раза. Далее, пройдя вторую катушку, магнит начинает удаляться от нее и в катушке возникает э. д. с. противоположной полярности. Типичная диаграмма напряжения на выводах электромагнитного генератора представлена на рисунке 7.81.

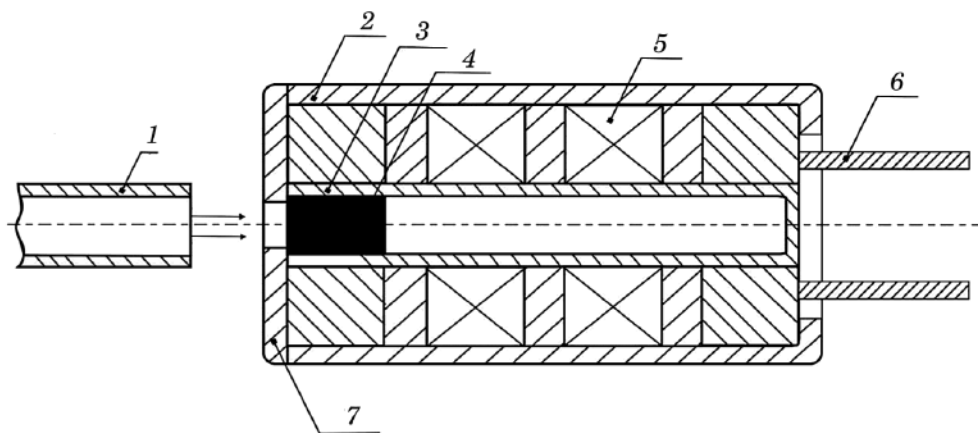


Рис. 7.80

Электромагнитный генератор:

1 — УВТ; 2 — корпус; 3 — каркас из диэлектрического материала; 4 — постоянный магнит; 5 — катушки; 6 — электрические выводы; 7 — фланец.

Поскольку полость внутри каркаса несквозная, воздух на пути движения магнита сжимается, что приводит к уменьшению скорости магнита до нуля при достижении им внутренней поверхности полости. Это позволяет исключить удар магнита по плате временной задержки.

Напряжение с электромагнитного генератора запасается на конденсаторе платы временной задержки, включающей также электронный таймер. По истечении времени задержки конденсатор разряжается на мостик электровоспламенителя. За счет выделяющегося на мостике джоулева тепла происходит воспла-

менение инициирующего ВВ (псевдоинициатора), нанесенного на мостик. С целью уменьшения времени срабатывания в электровоспламенителе используется специальный тонкопленочный мостик накаливания.

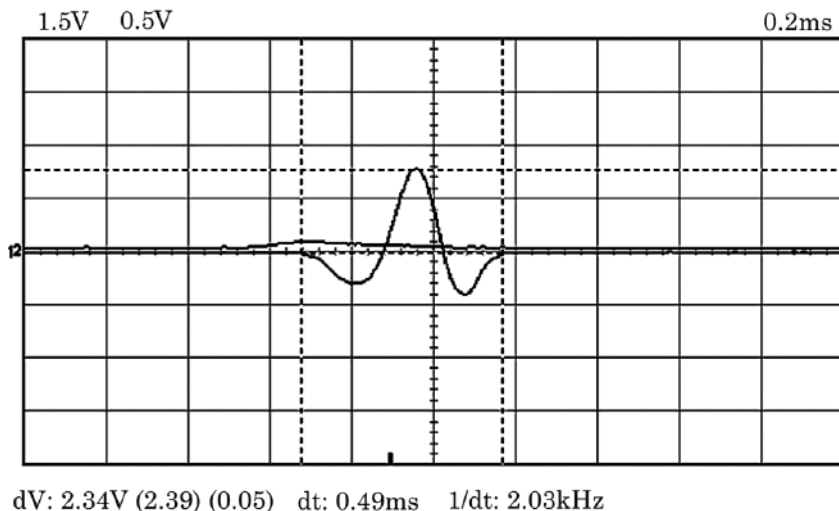


Рис. 7.81

Диаграмма напряжения на выходе электромагнитного генератора

Плата временной задержки обеспечивает подачу электрической энергии на тонкопленочный мостик накаливания через заданный временной интервал. Программирование осуществляется в процессе производства с учетом фактической длины УВТ. Наряду со временем срабатывания в микроконтроллер устройства «зашивается» идентификационный номер каждого электронного модуля. Это позволяет вести строгий учет изделий на протяжении всего цикла производства.

Электрический способ обеспечивает существенно более эффективное управление взрывом за счет повышенной точности и возможности применения как больших, так и малых интервалов замедления. Взрыв можно производить в точно назначенный момент времени. Исключаются отказы из-за подбоя, так как электрический сигнал доходит до всех ЭД в группе одновременно, а ЭД размещаются непосредственно в зарядах ВВ. Эти достоинства обуславливают широкое применение электрического взрывания и большую номенклатуру ЭД, предназначенных для взрывания на земной поверхности и в подземных выработках.

Наиболее востребованные электродетонаторы, представлены в таблице 7.13.

Независимо от исполнения ко всем ЭД, предназначенным для проведения взрывных работ в гражданской промышленности, потребитель предъявляет требования:

- 1) безопасность обращения (при соблюдении техники безопасности не должно происходить самопроизвольных подрывов; самопроизвольный подрыв не должен приносить больших разрушений);
- 2) безопасность транспортировки, хранения изделий;

- 3) надежное инициирование зарядов взрывчатых веществ различной природы;
- 4) удобство и простота обращения;
- 5) надежное инициирование зарядов взрывчатых веществ в различных условиях (обводненные скважины, низкая температура и т. д.);
- 6) обеспечение необходимых временных задержек с заданной точностью.

Таблица 7.13

ЭД для взрывных работ на земной поверхности и в подземных выработках

Марка ЭД	Безопасный ток, мА	Импульс воспламенения, $A^2 \cdot ms$	Защита от статического электричества	Время срабатывания, мс
ЭДС-1	200	2,0	500 пФ, 10 кВ, 500 Ом	1,5–3,5
ЭД-8	200	2,0	200 пФ, 10 кВ, 500 Ом	4–6
ЭД-8М1	200	2,0	200 пФ, 10 кВ, 500 Ом	2–6
ЭД-3-Н	200	2,0	200 пФ, 10 кВ, 500 Ом	20–10 000
ЭД-КЗ-ПКМ	200	2,0	200 пФ, 10 кВ, 500 Ом	4–200
ЭД-30-УН	250	3,0	200 пФ, 10 кВ, 500 Ом	5–300
ЭД-30-УП	500	12,0	2000 пФ, 10 кВ, 500 Ом	5–300
ЭД-3-Т	450	11,0	1100 пФ, 25 кВ, 500 Ом	4–10 000
ЭД-3-ИП	450	10,0	2000 пФ, 10 кВ, 500 Ом	5–10 000
ЭД-1-8-Т	1000	88,0	2500 пФ, 25 кВ, 500 Ом	3–8
ЭД-1-3-Т	1000	88,0	2500 пФ, 25 кВ, 500 Ом	20–10 000
ЭД-3-ИМ	1000	20,0	2500 пФ, 25 кВ, 500 Ом	25–10 000
ЭДВ-1	—	более 50 000,0	не чувствителен	менее 1

Все электродетонаторы, представленные в таблице 7.13, за исключением ЭДВ-1, относятся к мостиковым низковольтным электродетонаторам, предназначенным как для группового, так и для одиночного взрывания. Диапазон времени срабатывания составляет от 5 до 10 000 мс, количество серий задержек — около 40.

Электродетонатор ЭДС-1 применяется для сейсморазведки. Его отличает повышенная точность. Электродетонаторы ЭД-8, ЭД-8М1, ЭД-1-8-Т, ЭД-3-Н, ЭД-1-3-Т, ЭД-3-ИП, ЭД-3-ИМ и ЭД-3-Т предназначены для взрывания на земной поверхности и в забоях подземных выработок, не опасных по газу и пыли.

В конструкции предохранительных электродетонаторов ЭД-КЗ-ПКМ, ЭД-30-УП и ЭД-30-УН реализованы технические решения, существенно снижающие вероятность возбуждения детонации метано-воздушной смеси при срабатывании ЭД, что обеспечивает возможность их применения в условиях, опасных по газу и пыли.

Электродетонатор ЭДВ-1 (рис. 7.82) является высоковольтным электродетонатором со взрывающимся мостиком без инициирующих взрывчатых веществ и служит для одиночного взрывания в условиях, опасных в отношении блуждающих токов любого происхождения (гальванических, утечки, наводки, электростатических). Электродетонатор ЭДВ-1 создан в 1966–1968 гг. в результате совместной работы Института гидродинамики СО АН СССР и механического завода «Искра» (ныне АО «Новосибирский механический завод «Искра»»). ЭДВ-1 был впервые применен на Новосибирском и Горьковском авиационных заводах для механизированной (многоимпульсной) и обычной гидро-взрывной штамповки деталей планеров самолетов из прочных труднодеформируемых материалов [34]. В 1972 г. он был допущен к постоянному применению в металлообработке при штамповке, сварке и упрочнении деталей из металла.

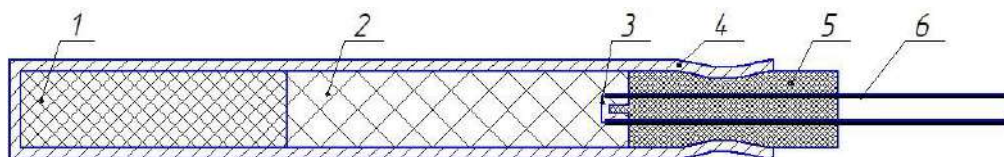


Рис. 7.82

Схема электродетонатора ЭДВ-1:

1 — заряд прессованного гексогена; 2 — заряд ТЭНа насыпной плотности; 3 — взрывающийся мостик; 4 — стальная гильза; 5 — пласмассовая пробка; 6 — подводящие провода.

В его конструкции, как уже было сказано выше, отсутствуют инициирующие взрывчатые вещества, что обуславливает высокую стойкость к механическим воздействиям. Инициирование детонации в ЭДВ-1 проходит через абляционную стадию горения ВВ, которая возникает при обдуве поверхности вещества высокоэнтальпийным потоком газа, значительно увеличивая скорость горения [34], и осуществляется электрическим взрывом проводника (теория электрического взрыва проводников дана в разделе 6.5).

Промышленный электродетонатор ЭДВ-2 отличается от ЭДВ-1 материалом гильзы, вместо стали применяется полиэтилен низкого давления [35].

«Безопасные» электродетонаторы без инициирующих ВВ, работающих на эффекте инициирования бризантных ВВ продуктами электрического взрыва проволочного мостика при пропускании по нему мощного импульса тока, представляют для гражданской промышленности большой практический интерес. Такие электродетонаторы значительно менее чувствительны к электрическим зарядам. Поэтому при работе с ними не предъявляются требования по контролю и ликвидации электростатических зарядов на рабочем месте, на теле и одежде работающих и изделиях, содержащих взрывчатые материалы. По срав-

нению с обычными промышленными электродетонаторами электродетонаторы на основе бризантных ВВ характеризуются высокой точностью и надежностью срабатывания и существенно превосходят их по степени безопасности при хранении, транспортировке и эксплуатации.

К таким высокоточным высоковольтным безопасным ЭД относится, кроме ЭДВ-1 и ЭДВ-2, электродетонатор АТЭД15 [35], который используется в том числе при обработке металлов взрывом и проведении научных исследований при создании прецизионных устройств, действие которых основано на использовании энергии взрыва ВВ.

Электродетонатор АТЭД15 изготавливается в алюминиевом корпусе высотой 18 мм и диаметром 10 мм. Он, как и все промышленные электродетонаторы, имеет выводные (концевые) провода, закрепленные в пробке из оргстекла. К внутренним концам этих проводов припаян никелевый мостик длиной ~2 мм. В исходном состоянии сопротивление мостика составляет 0,1–0,25 Ом. В момент взрыва мостика сопротивление повышается до 3 Ом. Во взрывной камере вплотную к мостику размещается первая навеска из высокодисперсного ТЭНа, отличающегося повышенной чувствительностью к действию продуктов взрыва мостика электродетонатора. Остальной объем занимает вторая, более массивная навеска, запрессованная во взрывную камеру при большом давлении. Эта навеска является рабочей и обеспечивает инициирующее действие электродетонатора.

Для задействия АТЭД15 в номинальном режиме с надежностью 0,99995 необходим высоковольтный импульс тока с амплитудой 800–1000 А, с крутизной его переднего фронта не менее 10^9 А/с и длительностью не менее 0,3 мкс. Время срабатывания электродетонатора в номинальном режиме составляет 2,3 мкс при среднеквадратичном отклонении $\pm 0,05$ мкс. Минимальный ток срабатывания 350 А при времени нарастания 0,5 мкс. Минимальная энергия срабатывания 0,1 Дж, энергия несрабатывания 0,05 Дж. Электродетонатор не чувствителен к действию зарядов статического электричества, не детонирует при пожаре и при включении в сеть переменного тока напряжением 220 В. При проверке целостности мостика в качестве безопасного принят ток 100 мА.

За рубежом электродетонаторы со взрывающимися мостиками получили название EBW-детонаторы (Exploding-bridgewire) [23]. EBW-детонатор был разработан Луисом Альваресом и Лоуренсом Джонстоном (Luis Alvarez and Lawrence Johnston) для первых атомных бомб типа «Толстяк» Манхэттенского проекта во время их работы в Лос-Аламосской национальной лаборатории. Так, с помощью Fat Man Model 1773 EBW-детонаторов производились одновременные подрывы 32 обычных зарядов, размещенных вокруг основного — ядерного заряда для его обжата и приведения в действие.

Электрический метод инициирования реализуется в следующей комбинации: взрывной патрон (электродетонатор) — детонирующий шнур — кумулятивный перфоратор. Последний служит для вскрытия продуктивных пластов при добыче нефти и газа и представляет собой осесимметричный кумулятивный заряд. С точки зрения особенностей использования перфораторы, предна-

значенные для вторичного вскрытия (первый раз пласт вскрывают при бурении скважины породоразрушающим инструментом) продуктивных пластов, можно разделить на три группы: бескорпусные, корпусные и перфораторы, спускаемые в трубах.

Бескорпусные перфораторы имеют ряд достоинств: легкость, удобство в обращении, достаточную гибкость, позволяющую спускать их в скважины малого диаметра и суженные участки обсадной колонны; более высокое, чем у корпусных перфораторов тех же габаритов пробивное действие и эффективность — возможность отстрелять за один спуск большее число зарядов и вскрыть пласт большей мощности. В бескорпусных перфораторах детонационная цепь монтируется на каркасе.

Общий недостаток бескорпусных перфораторов — повышенное воздействие взрыва на обсадную колонну и цементный камень.

Корпусные перфораторы (рис. 7.83, 7.84) отличаются от бескорпусных более простым устройством и изготовлением кумулятивных зарядов и средств их инициирования, размещенных в воздушной среде, лучшими условиями возбуждения и передачи детонации и формирования кумулятивной струи. Прочный корпус перфоратора воспринимает основную долю энергии продуктов взрыва пассивной части ВВ и разлетающихся осколков оболочки кумулятивного заряда, защищает обсадную колонну и цементное кольцо от их воздействия. Благодаря этому практически исключается опасность повреждения обсадной колонны (даже незацементированной) и нарушения изоляции разнородных пластов. В то же время стенки корпуса, занимая часть площади поперечного сечения скважины, сокращают размеры кумулятивных зарядов и уменьшают их пробивное действие. Массивный корпус облегчает спуск перфоратора в утяжеленных растворах, но затрудняет обращение с ним и спуск через искривленные участки скважины, а также ограничивает длину перфоратора и число одновременно спускаемых зарядов. Корпусные перфораторы бывают однократного и многократного применения.

Конструктивные схемы устройств корпусных перфораторов однократного применения показаны на рисунке 7.83, конструкции корпусных перфораторов многократного применения — на рисунке 7.84.

Перфораторы, спускаемые в насосно-компрессорных трубах (ПНКТ), позволяют осуществлять вскрытие пласта в сильно искривленных, наклонно направленных скважинах, в которые не удастся спустить перфоратор на кабеле. Это одно из преимуществ перфоратора типа ПНКТ.

Перфораторы типа ПНКТ содержат более мощные кумулятивные заряды, расположенные ближе к стенкам обсадной колонны и пробивающие в горной породе каналы значительно больших длины и диаметра. В связи с этим они обеспечивают более высокое качество гидродинамической связи с пластом за один спуск при сравнительно невысокой плотности перфорации. Перфораторами типа ПНКТ можно одновременно вскрыть пласт большой (до 50 м) мощностью, а также несколько разобщенных по высоте пластов. Эти перфораторы не засоряют скважину и оказывают значительно меньшее воздействие на ее элементы.

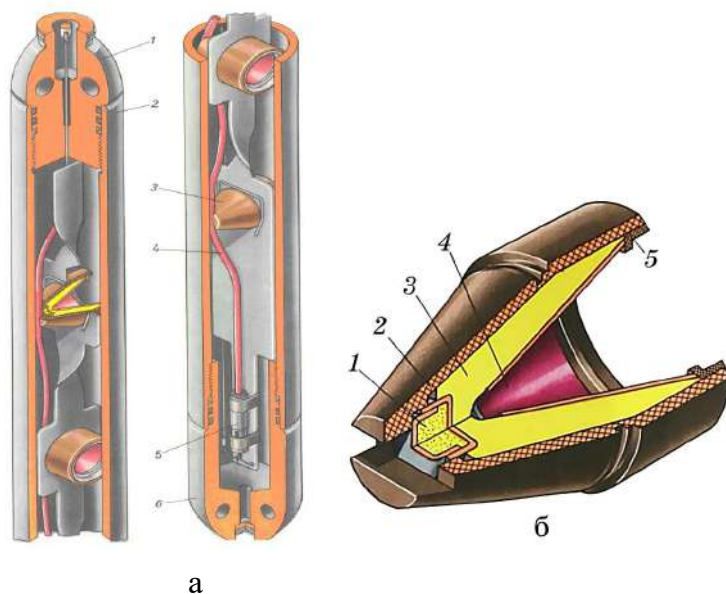


Рис. 7.83

Устройство перфораторов кумулятивных корпусных однократного использования ПКО (а): 1 — головка; 2 — корпус перфоратора; 3 — кумулятивный заряд (КЗ); 4 — ДШ; 5 — взрывной патрон; 6 — наконечник и кумулятивный заряд к нему (ЗПКО) (б): 1 — детонатор промежуточный; 2 — корпус; 3 — заряд ВВ; 4 — кумулятивная воронка; 5 — манжета.

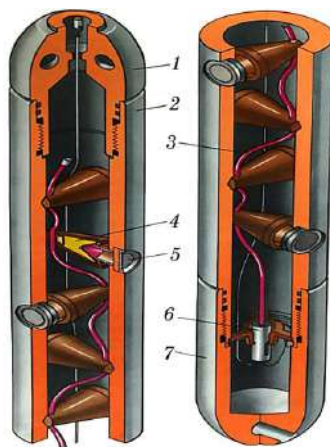


Рис. 7.84

Кумулятивные корпусные перфораторы многократного использования:

1 — головка; 2 — корпус; 3 — КЗ; 4 — ДШ; 5 — уплотнение герметизируемое; 6 — взрывной патрон; 7 — наконечник.

Возбуждение детонации кумулятивных зарядов перфораторов осуществляется детонирующим шнуром, который, в свою очередь, инициируется термостойким электродетонатором (взрывным патроном). Взрывные патроны бывают

двух видов: герметичные и негерметичные. Последние используются для возбуждения детонации в ДШ, которые применяются в каркасных конструкциях.

Требование по термостойкости ЭД (взрывных патронов) связано с тем, что в настоящее время на российских месторождениях глубина скважин может достигать 6 км при среднем значении 3–4 км. Геотермический градиент для земной коры колеблется от 13 до 100°С/км. Поэтому теоретически температура в скважинах может составлять от нескольких десятков до нескольких сотен градусов. На практике она не превышает 190°С, а в большинстве случаев — 150°С.

Температурному воздействию на перфоратор сопутствует давление внутри скважины, которое определяется весом столба скважинной жидкости в зависимости от ее плотности и глубины скважины. Так как плотность скважинной жидкости доходит до 2000 кг/м³ (глинистые растворы), давление, действующее на герметичный ЭД, может превышать 100 МПа.

К негерметичным ЭД предъявляется требование по предохранительному действию. Оно заключается в том, что подрыв ЭД не должен приводить к срабатыванию присоединенного к нему ДШ, если в корпус перфоратора вследствие его разгерметизации по каким-либо причинам проникла жидкость из скважины. При срабатывании детонационной цепи перфоратора в воздушной среде, то есть при штатном режиме работы, диаметр корпуса перфоратора изменяется незначительно. Но если срабатывание происходит в скважинной жидкости, которая в отличие от воздуха слабо сжимается, имеет место раздутие корпуса и его заклинивание в обсадной трубе скважины. Ликвидация такой аварии — длительный и дорогостоящий процесс.

Длительность воздействия температуры и давления на ЭД определяется глубиной скважины и скоростью спуска перфоратора на кабеле. Скорость спуска, как правило, находится в пределах 1–2 м/с. Время спуска для глубоких скважин может составлять около 2 часов.

Конструкции электродетонаторов предохранительного действия в зависимости от используемого в них механизма предохранения можно разделить на два типа.

В конструкции первого типа, например в электродетонаторе ЭД-ПН, представленном на рисунке 7.85, механизм предохранения основан на том, что при воздействии скважинной жидкости разрывается огневая цепь электродетонатора. ЭД-ПН включает электровоспламенитель и лучевой капсюль-детонатор, закрепленные в оболочке с отверстием, сообщающим промежуток между ними с окружающей средой. В штатном режиме работы при подаче электрического сигнала на электровоспламенитель форс горячих газообразных продуктов через воздушный промежуток воспламеняет капсюль-детонатор. При заполнении этого промежутка скважинной жидкостью через отверстие в оболочке энергия продуктов срабатывания электровоспламенителя оказывается недостаточной для воспламенения капсюля-детонатора.

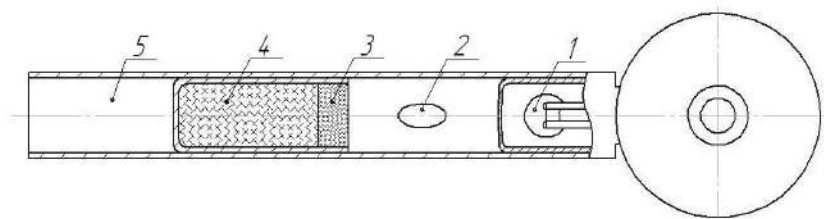


Рис. 7.85

Электродетонатор ЭД-ПН:

1 — электровоспламенитель; 2 — отверстие в оболочке; 3 — инициирующий заряд; 4 — заряд БВВ; 5 — полость для присоединения детонирующего шнура.

В конструкциях второго типа, например в электродетонаторах ПГН и ПВПД-Н, механизм предохранения связан с нарушением процесса передачи детонации.

Электродетонаторы типа ПГН (рис. 7.86) состоят из КД и электровоспламенителя, в состав которого включен малогабаритный трансформатор, и резиновой втулки, герметизирующей конструкцию. Трансформатор представляет собой кольцевой ферритовый сердечник с двумя обмотками. Первичная обмотка соединена с гильзой КД и со штырем электровоспламенителя. Вторичная обмотка замкнута на мостик накаливания. Цепь питания подключается к гильзе и штырю электродетонатора.



Рис. 7.86

Электродетонатор типа ПГН

Электродетонаторы типа ПВПД-Н (рис. 7.87) состоят из КД и электровоспламенителя, в состав которого включен малогабаритный трансформатор.

Трансформатор также представляет собой кольцевой ферритовый сердечник, но в состоянии поставки имеется только вторичная обмотка, замкнутая на мостик накаливания. Первичная обмотка, служащая для подключения к цепи питания, формируется на месте применения ЭД путем продергивания электрического провода через отверстие в трансформаторе.

В гильзе КД электродетонаторов типа ПВПД-Н имеется отверстие 4 (рис. 7.87), что связано с требованием о предохранительном действии негерметичных ЭД для корпусных перфораторов. Первоначально предохранительное действие было основано на разрыве огневой цепи за счет скважинной жидкости, попадавшей в промежуток между электровоспламенителем и КД через отверстие в гильзе КД. В штатном режиме работы в воздушной среде при подаче электрического сигнала на электровоспламенитель происходит его срабатыва-

ние с образованием фора горячих газообразных продуктов, воспламеняющих КД. Последний возбуждает детонацию в ДШ. При заполнении промежутка между электровоспламенителем и КД скважинной жидкостью кинетической и тепловой энергии продуктов срабатывания электровоспламенителя оказывается недостаточно для воспламенения КД. Данный механизм предохранения достаточно прост в реализации, однако имеет существенный недостаток. Заряд ВВ в КД со стороны электровоспламенителя открыт, что обуславливает низкую стойкость ЭД такого типа к воздействию паров воды и нефтепродуктов.

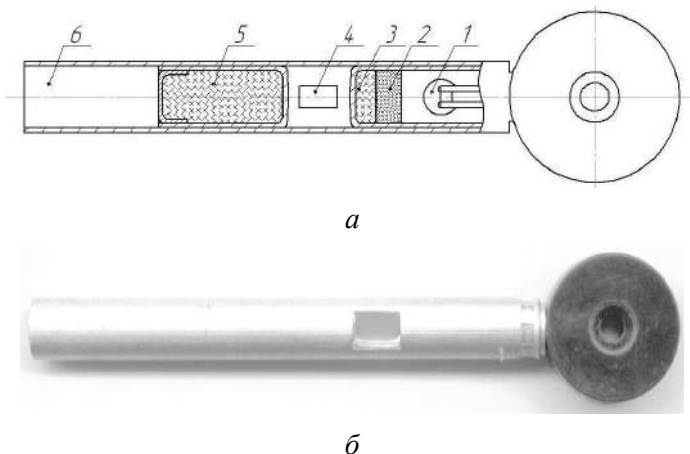


Рис. 7.87

Электродетонатор типа ПВПД-Н:

a — конструктивная схема; *б* — общий вид после изготовления; 1 — электровоспламенитель; 2 — инициирующий заряд; 3 — заряд БВВ; 4 — отверстие в оболочке; 5 — заряд БВВ (передаточный); 6 — полость для присоединения детонирующего шнура.

В настоящее время в конструкциях ЭД типа ПВПД-Н используется механизм предохранения, связанный с нарушением процесса распространения детонации в КД. Основной заряд ВВ в КД разделен на две части: донорную,метающую осколок, и акцепторную, воспринимающую удар осколка. Промежуток между ними через отверстие в гильзе сообщается с окружающей средой. В штатном режиме работы при подаче электрического сигнала на электровоспламенитель происходит взрыв донорной части заряда КД с образованием потока продуктов детонации, ударной волны и осколков. Инициирование акцепторной части заряда в воздушной среде осуществляется преимущественно осколками.

При заполнении промежутка между донорной и акцепторной частями заряда скважинной жидкостью осколочное инициирование становится невозможным из-за сильного торможения осколков в конденсированной среде, а ударно-волновое инициирование не происходит вследствие ослабления ударной волны. Поток продуктов детонации можно не принимать во внимание, так как акцепторная часть закрыта оболочкой, исключая возможность инициирования не только в водной, но и в воздушной среде.

Отсутствие открытых поверхностей зарядов ВВ в данной конструкции обеспечивает хорошую влагостойкость: электродетонаторы типа ПВПД-Н сохраняют работоспособность после трехчасовой выдержки в насыщенных парах воды при температуре 160°C.

Кроме требований по термостойкости и влагостойкости, к взрывным патронам обоих типов предъявляются требования по надежности и стойкости к электрическим воздействиям. Последнее требование связано с тем, что при добыче нефти и газа широко используется различное электрооборудование. А так как оно работает в тяжелых природных условиях, то высока вероятность возникновения токов утечки, что может привести к срабатыванию патронов.

Поэтому стойкость ЭД типа ПГН и ПВПД-Н к электрическим воздействиям наряду с повышенным уровнем безопасности дает прямой экономический эффект. Прострелочно-взрывные работы с их использованием можно проводить без обесточивания близкорасположенного электрооборудования. Это позволяет использовать стационарное освещение и, что еще более важно, не останавливать работы на соседних скважинах.

В горнорудной и других видах промышленности, не связанных с нефтегазовой отраслью, электрический способ взрывания реализуется с помощью электродетонаторов (ЭД) (рис. 7.88). Электродетонатор для промышленных работ представляет собой КД, приводимый в действие с помощью электровоспламенителя.

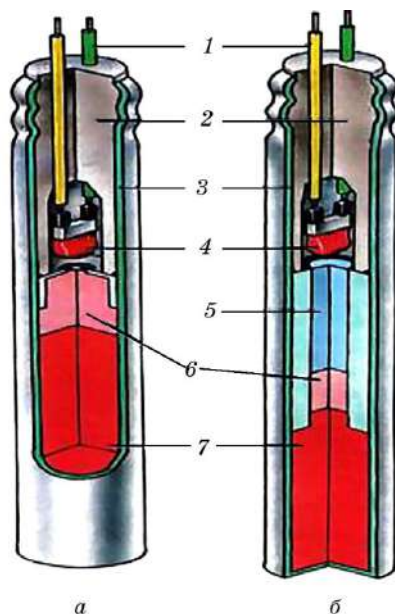


Рис. 7.88

Электродетонатор мгновенного (а) и замедленного действия (б):

1 — провода; 2 — пластмассовая пробка; 3 — гильза; 4 — электровоспламенитель; 5 — замедляющий состав; 6 — ИВВ; 7 — БВВ.

Электровоспламенитель для ЭД гражданского назначения содержит мостик накаливания с нанесенным воспламенительным составом, пластмассовую пробку и провода. Иницирующим сигналом является электрический ток, вызывающий разогрев мостика накаливания и воспламенение нанесенного состава. Трансляция иницирующего сигнала при электрическом способе происходит практически мгновенно, поэтому управление пространственно-временной последовательностью взрывания возлагается на КД, которые могут быть мгновенного (рис. 7.88*а*) или замедленного действия (рис. 7.88*б*). В последнем случае КД содержит замедляющий состав, время горения которого определяет время срабатывания электродетонатора.

За счет относительно малого разброса и большого выбора времени замедлений ЭД обеспечивают высокий уровень управления взрывом. Мгновенная трансляция иницирующего сигнала исключает возможность подбоя. Электровзрывание можно применять в условиях, опасных по газу или пыли, например в угольных шахтах.

Каждый из двух методов иницирования (кроме редко применяющегося огневого метода) имеет свои достоинства и недостатки. Так, неэлектрические технологии обходятся дороже, зато не имеют ограничений по производительности взрывания (количеству одновременно взрываемых зарядов) и не несут опасности несанкционированного срабатывания под действием токов различного происхождения. При этом устройства на основе ударно-волновых трубок обеспечивают управляемость массовым взрывом на уровне электродетонаторов.

Еще раз отметим достоинства и недостатки электрического способа взрывания. Достоинства электровзрывания с использованием электродетонаторов (взрывных патронов) состоят в высоком уровне управляемости массовым взрывом, отсутствии энерговыделения в трансляторе иницирующего импульса, возможности дистанционного подрыва путем радиовзрывания, а также в относительно низкой стоимости. Кроме того, пока нет альтернативы электровзрыванию в условиях, опасных по газу и пыли.

К недостаткам электрического способа взрывания следует отнести большую трудоемкость монтажа взрывной цепи, чем при огневом способе, необходимость использования взрывных машинок и приборов, а также приборов контроля, ограничения на производительность взрывания (количества ЭД, подрываемых от взрывного прибора в рамках одного группового взрыва) и, как мы отмечали выше, возможность несанкционированного срабатывания под действием блуждающих токов. Последний недостаток является наиболее существенным и накладывает ограничения на применение электрического способа взрывания.

Перспективы развития подрывных СИ связаны с улучшением конструкций ЭД и электронных детонаторов, а также иницирующих устройств на основе УВТ.

Для ЭД и иницирующих устройств на основе УВТ с пиротехническим замедлением актуально повышение точности. Это может быть достигнуто за счет применения новых технологий диспергирования и смешения компонентов

пиротехнических составов, в частности механоактивации, ультразвуковой кавитации, а также улучшения технологий снаряжения, например применения порционного прессования.

Наиболее важным направлением развития электронных систем являются организационно-технические решения, обеспечивающие снижение стоимости, а также расширение области их применения. Очевидно, они могут быть востребованы при сейсморазведке, где требуется высокая точность, и при прострельно-взрывных работах на морских платформах, где предъявляются наиболее высокие требования по стойкости к блуждающим токам.

Общим направлением совершенствования СИ является исключение инициирующих взрывчатых веществ и использование в производстве безопасных технологий снаряжения.

7.3.7. Перспективные (полупроводниковые, оптические и электромеханические) детонаторы

Электродетонаторы с полупроводниковым мостиком.

В последние годы в различных странах для повышения чувствительности к начальному импульсу с относительно большим значением безопасного тока и малым временем срабатывания проводятся работы по созданию и применению электродетонаторов с использованием полупроводниковых энергопреобразующих устройств (ПЭУ). По сути, вместо мостика накаливания или взрывающегося проводника применяется полупроводниковый мостик (полупроводниковая структура, нанесенная методом напыления на подложку), на который подается через ключ энергия из емкостного накопителя.

Одна из опытных конструкций такого электродетонатора приведена на рисунке 7.89. Физические основы взрыва полупроводникового мостика приведены в разделе 6.5.

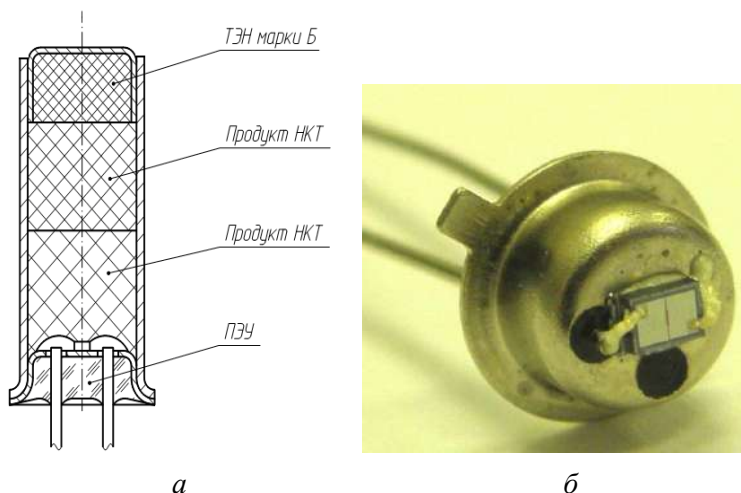


Рис. 7.89

Конструктивная схема ЭД с полупроводниковым мостиком (а) и макетный образец электродетонатора (б)

За рубежом для таких электродетонаторов (или средств инициирования в более общем смысле) принято специальное название Semi-Conductor Bridge (SCB) [23, 36].

Полупроводник (кремний) обладает следующими принципиальными преимуществами по отношению к металлу. С разогревом его сопротивление уменьшается из-за роста концентрации носителей тока, т. е. появляется «самопереключение», требования к внешнему ключу упрощаются и обеспечивается более эффективная передача энергии из емкостного накопителя. Кроме того, из-за меньшей атомарной массы при той же поглощенной энергии пары кремния имеют большую температуру и большую скорость молекул, соответственно, могут обеспечить и большее давление. В основном работы по созданию SCB пока находятся на стадии лабораторных исследований и нашли применение только в области малых энергий при работе с ИВВ [37] или с вторичным ВВ, но высокой чувствительности. На рисунке 7.90 приведена конструкция электродетонатора с полупроводниковым мостиком, разработанная в Лос-Аламосской национальной лаборатории (США).

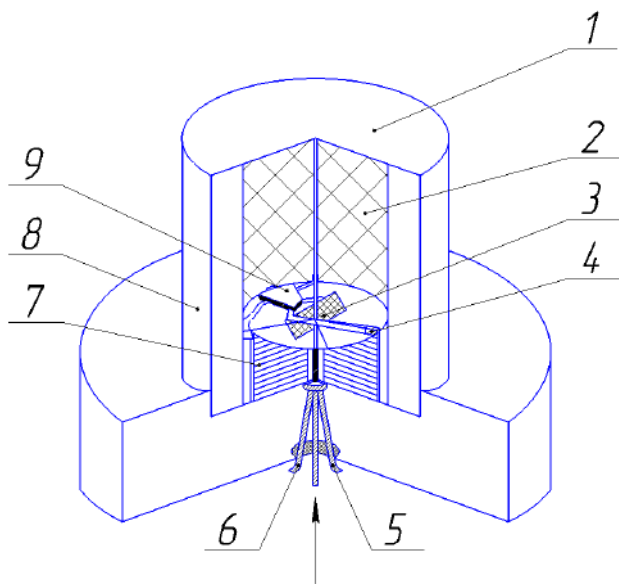


Рис. 7.90

Опытный электродетонатор с полупроводниковым мостиком:

1 — герметичный диск; 2 — заряд ВВ; 3 — полупроводниковый мостик; 4 — микроэлектронный блок; 5 — электрический или оптический источник кодированного сигнала; 6 — источник энергии; 7 — конденсатор; 8 — коррозионностойкий корпус; 9 — выходной переключатель.

Работе всех пленочных мостиков присущ следующий недостаток: после испарения пленки ток резко падает и скорость подвода энергии уменьшается. Для поддержания подвода энергии требуется избыточное напряжение, что, в

свою очередь, ужесточает требования как к ключу, так и накопителю энергии и системе его зарядки.

Кроме соответствующего мостика (пример которого изображен на рис. 7.91) для электродетонатора с SCB необходимым элементом является ключ — ключевой прибор, перебрасывающий энергию из накопителя (как правило, емкости) на мостик. Причем, кроме требования по обеспечению энергии, желательно уменьшать и время введения этой энергии в мостик. Это позволяет уменьшить общую требуемую энергию и задержку срабатывания ЭД. Если в случае низкоэнергетических устройств с ИВВ возможно использование стандартных полупроводниковых ключей, то при работе с БВВ используются газовые или вакуумные разрядники. Однако такие разрядники обладают присущими им специфическими недостатками — невысокой надежностью, сложностью технологии в массовом производстве.

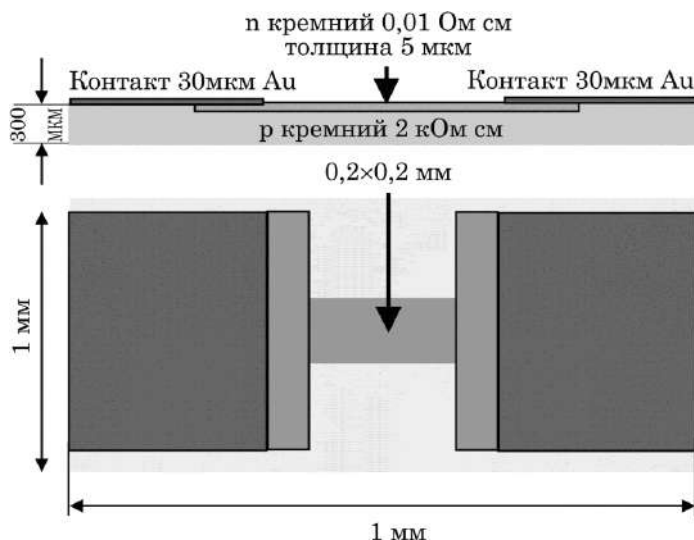


Рис. 7.91

Печатная плата с полупроводниковым мостиком

При разработке полупроводниковых электродетонаторов необходимо помнить, что на инициирующие характеристики полупроводникового мостика влияют электростатические разряды, которые возникают в области существования электростатических полей [38]. Полупроводниковые мостики после воздействия электростатического разряда имеют меньшее полное напряжение, соответственно, меньшую выделяющуюся энергию и большее время достижения максимума тока по сравнению с исходными мостиками.

Оптические (лазерные) детонаторы.

Оптические (лазерные) детонаторы — относительно новые (первые разработки начали появляться около 45 лет назад) средства/системы инициирования, отличающиеся повышенной безопасностью к воздействию ложных импульсов и нечувствительностью к электромагнитным наводкам и зарядам ста-

тического электричества. При отсутствии в оптических детонаторах ИВВ они становятся стойкими и к механическим воздействиям [22].

Лазерные средства инициирования (ЛСИ) являются перспективными устройствами однократного подрыва в различных технических объектах, например:

- в системах пироавтоматики космических аппаратов [22];
- в системах двигателей летательных аппаратов [39];
- в машиностроении и порошковой металлургии (взрывная сварка, штамповка, упрочнение, компактирование порошков и т. д.) [40];
- в горно-взрывных работах [40], где требуется одновременное или короткозамедленное инициирование зарядов;
- в нефтегазовой промышленности при перфорации нефтяных и газовых скважин [40, 41].

Первые разработки оптических СИ предусматривали использование в качестве источника света газоразрядных ламп, излучение которых по световодам подается непосредственно на ВВ. В дальнейшем в качестве источника излучения стали использоваться лазеры. При этом стоит отметить, что в целом такая схема «источник излучения — световод — ВВ» сохраняется практически во всех разработках. А отличительные признаки в основном появляются при усовершенствовании узлов соединения световода с ВВ или с лазерным источником.

Современный лазерный детонатор состоит из 3 основных частей: лазерного канала, в котором находится оптоволокно, оптической системы и зарядового канала. Принципиальная схема лазерного детонатора изображена на рисунке 7.92.

Лазерный луч, распространяясь по лазерному каналу (оптоволокну), попадает в оптическую систему, откуда он направляется на ВВ. Лазерный луч, попадая на поверхность взрывчатого вещества, частично отражается от нее, преломляется, частично поглощается и рассеивается внутри ВВ. В результате, если лазерный луч обладает необходимой энергией и мощностью, то происходит воспламенение ВВ с последующим горением и переходом в детонацию. Окно необходимо для удержания давления в системе до начала самоподдерживающихся процессов.

Основное преимущество лазерного инициирования состоит в том, что лазерное излучение может обеспечить скорость локальных изменений температуры в ВВ до 10^{10} К/с и градиент температур до 10^7 К/см [42, 43]. В принципе, при традиционных методах инициирования такие параметры недостижимы, конкуренцию здесь могли бы создать только методы электронно-пучкового инициирования, речь о которых пойдет в следующем разделе.

Для создания систем лазерного инициирования необходим в первую очередь выбор типа лазерного излучателя и режим генерации излучения. Номенклатура лазеров, которые могут применены для инициирования ВВ, достаточно велика. По типу активной среды лазеры подразделяются на твердотельные, полупроводниковые, газовые и жидкостные. Для инициирования ВВ в основном используются твердотельные и полупроводниковые лазеры [22]. Режим излуче-

ния лазера определяется временем излучения, энергией или мощностью излучения и угловой расходимостью луча.

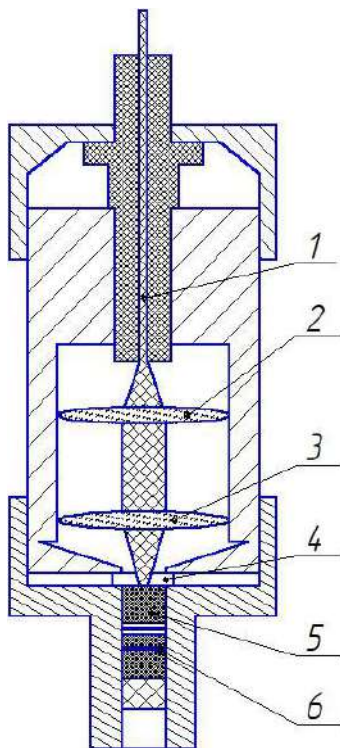


Рис. 7.92

Схема лазерного детонатора:

1 — лазерный канал с оптоволоконком; 2 — коллимирующая линза; 3 — фокусирующая линза; 4 — сапфировое стекло (окно); 5 — ИВВ; 6 — БВВ; (1, 2, 3 — оптическая система); (4, 5 — зарядовый канал).

Лазеры могут работать в импульсном и непрерывном режиме. Работа в импульсном режиме возможна без модуляции добротности резонатора (режим свободной генерации или одиночного импульса), и при этом излучение лазера состоит из повторяющихся пучков длительностью $\sim 10^{-6}$ с и с длиной цуга до нескольких миллисекунд. Мощность лазерного импульса — от единиц киловатт до сотни киловатт.

В случае работы лазера в режиме модулированной добротности (режим моноимпульса) излучение состоит из одного импульса, и в зависимости от типа лазера длительность импульса может находиться в диапазоне 10^{-12} – 10^{-6} секунд. Мощность лазерного импульса — от единиц мегаватт до сотен мегаватт.

Как правило, твердотельные лазеры работают в импульсном режиме (свободной генерации или с модуляцией добротности), так как при работе в непрерывном режиме КПД его генерации снижается примерно на порядок.

Полупроводниковые лазеры, работающие в режиме непрерывной генерации, имеют достаточно небольшую величину мощности лазерного импульса —

от долей ватта до сотен ватт. Воздействие этого излучения на ВВ проходит по механизму kT (тепловое движение молекул) и аналогично обыкновенному внешнему термическому воздействию (в случае лазера, работающего в инфракрасной (ИК) области длин излучения). Такое воздействие вызывает детонацию инициирующих ВВ, но в случае бризантных ВВ приводит лишь к их воспламенению.

Лазеры, работающие в импульсном режиме в диапазоне ИК-излучения, способны вызвать детонацию бризантных ВВ. В этом случае можно говорить об ударном воздействии лазерного излучения и, как правило, о явлении оптического пробоя по поверхности заряда. Ударное воздействие лазерного излучения объясняется удалением (за счет быстрого плавления/испарения, абляции или перехода в плазменную фазу) части вещества заряда, разогретого лазерным импульсом. При этом возникающий импульс отдачи формирует ударную волну, которая в значительной степени повторяет профиль детонационной волны, но обычно более узкая, что приводит к несколько меньшему количеству энергии, выделяющемуся во фронте в ходе ее прохождения через образец ВВ. В дальнейшем процесс сводится к адаптации ударной волны и, в случае отсутствия срыва фронта, переходит в режим детонации. В случае срыва фронта процесс сводится к механическому разрушению заряда (сколам, растрескиванию, образованию кратера и т. д.).

Эффект оптического пробоя заключается в переходе в состояние плазмы поверхностного слоя уже во фронте лазерного импульса. Это возможно, как было сказано выше, при достаточно большой плотности потока энергии в этом импульсе. Поскольку плазма поглощает электромагнитное излучение по закону, близкому к закону поглощения абсолютно черного тела, вся оставшаяся энергия импульса также поглощается этим поверхностным слоем, что приводит к его резкому разогреву практически за время прохождения лазерного импульса через слой. Последующее расширение плазмы приводит к формированию ударной волны по приведенному выше механизму [44].

При инициировании ВВ лазерным излучением в режиме свободной генерации процесс возбуждения взрывчатых превращений происходит отдельным, наиболее интенсивным микроимпульсом в ходе прохождения цуга (поскольку длительность самого импульса слишком велика для реализации механизмов оптического пробоя и ударного воздействия). Поскольку в локальной зоне воздействия процесс идет в режиме, близком к адиабатическому разогреву, то энергия, идущая на разогрев заряда ВВ, будет выше (не вся энергия переходит в энергию ударной волны), чем в режиме моноимпульса. В этом случае также возможно инициирование образца в режиме взрывного горения.

Применение мощных лазеров, работающих в ИК-диапазоне излучения, требуется вследствие слабой чувствительности БВВ к лазерному излучению с другими длинами волн. Так, практически все современные БВВ поглощают лазерный импульс в диапазоне ультрафиолетового излучения. Поэтому более перспективными системами оптического инициирования ВВ являются ЛСИ, в основе которых лежит применение режима резонансного/селективного лазерного излучения [45–47].

В основе такого режима лежит свойство лазерного излучения изменять как макроскопическое, так и микроскопическое состояние практически любых материалов, включая ВВ. Связано это с тем, что лазерное излучение способно избирательно возбуждать различные степени свободы физической системы, т. е. лазерным излучением с перестраиваемой частотой можно избирательно возбудить любые квантовые состояния атомов и молекул заданного сорта. Путем многоступенчатого возбуждения можно вводить в атомы или молекулы определенного типа значительную энергию, вызывая их избирательную фотоионизацию, фотодиссоциацию и другие фотопревращения. Это направление применения лазеров иногда называют селективной лазерной фотофизикой и фотохимией [48]. Селективное лазерное воздействие можно реализовать, используя явление оптического резонанса. При этом эффект лазерного воздействия оказывается очень чувствительным к характеристикам самого излучения.

Селективное возбуждение внутренних степеней свободы, по мнению авторов [49, 50], вероятно, связано с механизмом развития энергетически разветвленных цепных реакций (реакций с переходом химической энергии в энергию возбуждения внутренних степеней свободы образующихся частиц), инициируемых в ЭНМ при таком типе воздействия резонансного лазерного излучения. Введение светорассеивающих (а в общем случае сенсibiliзирующих) добавок, резонансных действующему лазерному излучению частиц некоторых веществ, в тетранитропентаэритрит (ТЭН) (самое чувствительное ВВ из бризантных взрывчатых веществ) в работах [49, 51] как раз связано с применением резонансного (селективного) лазерного воздействия на ЭНМ.

На рисунке 7.93 изображена схема детонатора по патенту RU 2 596171 С1 от 24.08.2015. В данном детонаторе предлагается в качестве сенсibiliзирующей добавки в ВВ наноразмерный углеродный материал.

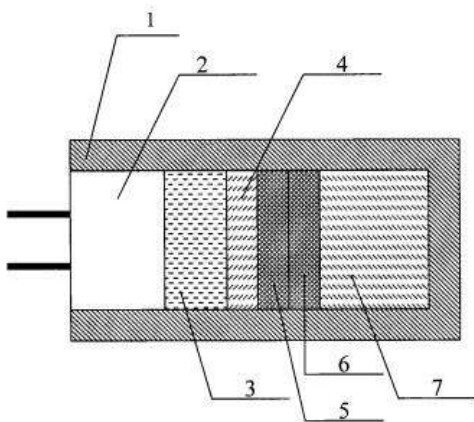


Рис. 7.93

Схема лазерного детонатора:

1 — корпус; 2 — лазерный диод; 3 — градиентная оптическая линза; 4 — оптический подпор (аналог 4 на рис. 7.75); 5, 6 — инициирующие навески (высокодисперсные БВВ); 7 — выходная навеска (БВВ).

Работа лазерного детонатора (рис. 7.93) осуществляется следующим образом. При подаче напряжения на источник излучения 2 лазерное излучение передается через градиентную оптическую линзу (показатель преломления линзы изменяется в зависимости от координат) 3 и оптический подпор 4, выполненный из керамического материала, фокусируется на поверхности инициирующей навески 5, примыкающей к оптическому подпору 4 и представляющей собой тонкослойный высокоплотный заряд из высокодисперсного вторичного ВВ, например НКТ с добавлением наноуглеродного компонента, что приводит к его инициированию. В результате в инициирующей навеске, состоящей из двух навесок 5 и 6, первая из которых 5 выполнена в виде тонкослойного заряда с добавлением наноуглеродного компонента с размером частиц (50–150) нм, и навески 6, выполненной из высокоплотного высокодисперсного вторичного ВВ с размером частиц, например, 0,5–1 мкм, развивается высокоскоростной процесс дефлаграционного (взрывчатого) превращения, переходящий в детонацию, минуя стадию конвективного горения. Иницирующая навеска, состоящая из навесок 5 и 6, инициирует детонацию выходной навески 7 из вторичного ВВ (например, ТЭН), что обеспечивает формирование на выходе мощного импульса давления.

В работе [52] представлены результаты положительного использования инфракрасного диодного лазера (мощностью от 5 до 50 Вт) для инициирования оптически сенсibilизированного вторичного взрывчатого вещества гексанитростильбена путем включения либо оптически поглощающего красителя, либо технического углерода.

Существуют и другие способы уменьшения энергии лазерного излучения для инициирования БВВ. Так, например, в США предложены конструкции лазерных детонаторов [53], упрощенная схема которых приведена на рисунке 7.94, являющихся аналогами детонаторов со взрывающимися мостиками (проводниками) (приведены нами в разделе 7.3.6).

Для снижения энергии лазерного излучения для инициирования БВВ окно 4 покрыто тонким слоем металла, например титана толщиной 0,25 мкм. Лазерный моноимпульс (10–20 нс) мощного неодимового лазера (Nd — YAG) (длина волны 1,06 мкм) поглощается пленкой титана, что приводит к ее испарению и образованию плазмы, которая при расширении инициирует детонацию в низкоплотном высокодисперсном ТЭНе (плотность заряда 0,90 г/см³). Минимально необходимая мощность лазерного импульса для инициирования ТЭНа ≥ 2 МВт.

Лазерный детонатор, представленный на рисунке 7.89, может работать и без пленки титана, в этом случае лазерный луч вызывает испарение и разложение прилегающей к прозрачному окну части заряда низкоплотного высокодисперсного ТЭНа. Однако необходимая энергия инициирования заряда ТЭНа и соответственно мощность лазерного импульса будут больше.

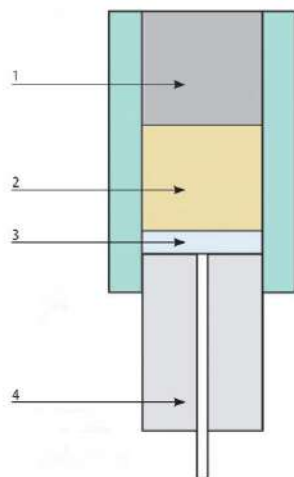


Рис. 7.94

Схема лазерного детонатора — аналога детонатора со взрывающимся электрическим мостиком:

1 — корпус; 2 — выходная навеска (заряд полимерсодержащего октогенового состава РВХ-9407); 3 — первичная навеска (низкоплотный ТЭН); 4 — прозрачное окно; 5 — оптическое волокно (диаметр 400 мкм).

В заключение подраздела «*Оптические (лазерные) детонаторы*» еще раз отметим, что разработка лазерных детонаторов с использованием источников лазерного излучения на основе полупроводниковых лазерных диодов (ППД) ведется во всех промышленно развитых странах.

При этом полагают, что применение ППД позволит создать компактные системы лазерного инициирования и миниатюрные лазерные детонаторы на их основе. На рисунке 7.95 представлены опытные образцы миниатюрных ЛСИ.

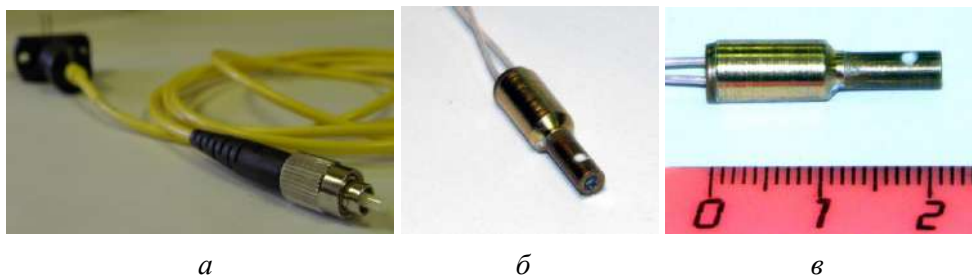


Рис. 7.95

Опытные образцы миниатюрных лазерных детонаторов:

а — волоконная система лазерного инициирования; б, в — безволоконное ЛСИ.

Электромеханические детонаторы.

В настоящее время кроме полупроводниковых и лазерных СИ (детонаторов) как за рубежом, так и в нашей стране активно разрабатываются (а за рубежом и применяются) электромеханические детонаторы. В иностран-

ной литературе такие детонаторы получили название EFI (explosive foil initiator), или slapper-детонаторы [54] (рис. 7.96).

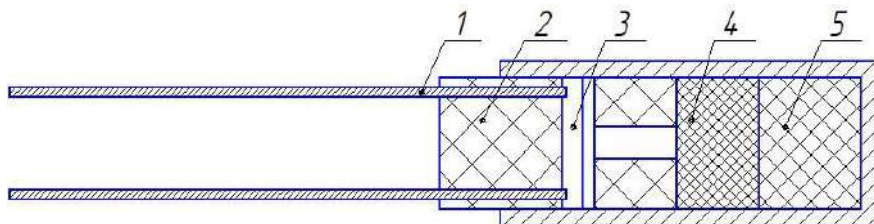


Рис. 7.96

Схема электромеханического детонатора:

1 — электрод; 2 — диэлектрическая втулка; 3 — майларовая пленка с металлизированным покрытием; 4 — диафрагма; 5 — первичный заряд; 6 — заряд БВВ.

Первый детонатор подобного типа был разработан в начале 70-х гг. прошлого века в Ливерморской национальной лаборатории (патент США № 4,788,913). Из открытых зарубежных источников информации известно, что EFI-детонаторы широко применяются не только в ядерных, но и в неядерных боеприпасах. Так, например, EFI-детонаторы фирмы RISI применены в 8-точечной системе инициирования ракеты RBS 15 класса «корабль — корабль», в 1982 г. EFI-детонаторы фирмы EG&G Optoelectronics использованы в протivotанковом оружии Hellfire, Javelin и Longbow, в 1998 г. планами США предусматривалась разработка предохранительно-исполнительных механизмов объемом 12,3 см³ и стоимостью до 50 долл. с EFI-детонаторами для высокоскоростных проникающих снарядов, обычных артиллерийских и мортирных боеприпасов.

В настоящее время фирма Teledyne Energetics корпорации Teledyne Technologies Company (США, Калифорния, Лос-Анджелес) предлагает на рынке конструктивный ряд EFI-детонаторов следующих марок: EFI-детонаторы (инициирующие ВВ отсутствуют, а в качестве БВВ применяются ГНС и состав PBXN-5 на основе октогена), TE-99, TE-100 и TE-101 (без инициирующих ВВ, в качестве БВВ — ГНС и PBXN-5). В целом в боеприпасах стран НАТО (в большей степени в США) электродетонаторы EBW постепенно заменяются на электродетонаторы EFI. Такая замена связана с тем, что EFI-детонатор (электромеханический детонатор) имеет ряд преимуществ по сравнению с EBW: металлический мостик полностью отделен от инициируемого заряда малочувствительного ВВ, т. е. EFI более безопасен, кроме того, он имеет большую инициирующую способность, более допустимую температуру применения, большую стабильность и более высокие сроки хранения [23].

Электромеханический детонатор (ЭМД) (рис. 7.96) состоит из электродов 1, пленочного металлического мостика, нанесенного на подложку диэлектрической пластинки (ударника) 2, например из майлара или фторопласта-4, покрывающей мостик, пластины с отверстием (диафрагмы) 4, первичного заряда (низкоплотного или более чувствительного по отношению ко вторичному высокоплотному заряду, например ТЭНа или НКТ) 5 и высокоплотного заряда

БВВ 6 (например, гексанитростильбена или октогена). Первичный заряд в ЭМД может и отсутствовать.

С целью увеличения величины тепловой энергии в активной нагрузке взрывающийся проводник выполнен с максимальным сопротивлением (рис. 7.97).

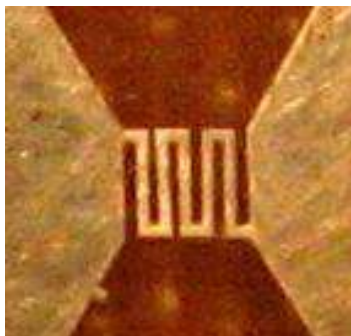


Рис. 7.97

Взрывающийся мостик ЭМД

Принцип действия электромеханического детонатора состоит в иницировании ВВ ударом тонкой майларовой/фторопластовой пластинки, которая разгоняется в отверстии диафрагмы до скоростей 2–4 км/с за счет давления продуктов электрического взрыва пленочного мостика. Ударное воздействие пластинки при скорости выше некоторого критического значения вызывает детонацию первичного заряда, который затем вызывает детонацию второго высокоплотного заряда БВВ. При отсутствии первичного заряда удар пластинки непосредственно вызывает детонацию высокоплотного заряда малочувствительного БВВ.

Как было сказано выше, электромеханический детонатор имеет существенные преимущества перед детонаторами других типов в части обеспечения безопасности боеприпасов как в служебном обращении, так и в боевом применении и аварийных ситуациях. Однако его применение, например, во взрывателях может быть эффективным только в том случае, если это не ведет к существенным увеличениям габаритов и цены взрывателей.

7.4. Детонирующие шнуры и шнуровые кумулятивные заряды

7.4.1. Детонирующие шнуры

Детонирующие шнуры (ДШ) предназначены для передачи на расстояние детонационного импульса к основному заряду и представляют собой гибкую оболочку, содержащую бризантное ВВ. К шнурам относятся изделия, у которых отношение длины к диаметру более 3 и может достигать практически неограниченной величины. На рисунках 7.98 и 7.99 схематически показано устройство детонирующего шнура [21].

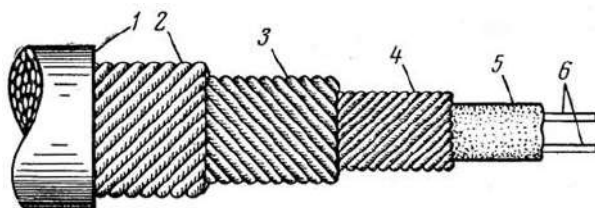


Рис. 7.98

Детонирующий шнур:

1 — наружная изолирующая оболочка; 2, 3, 4 — оплетки; 5 — БВВ; 6 — две направляющие х/б нити.

Детонирующий шнур состоит из оболочки в виде тройной нитяной оплетки, внутри которой размещается сердцевина из БВВ.

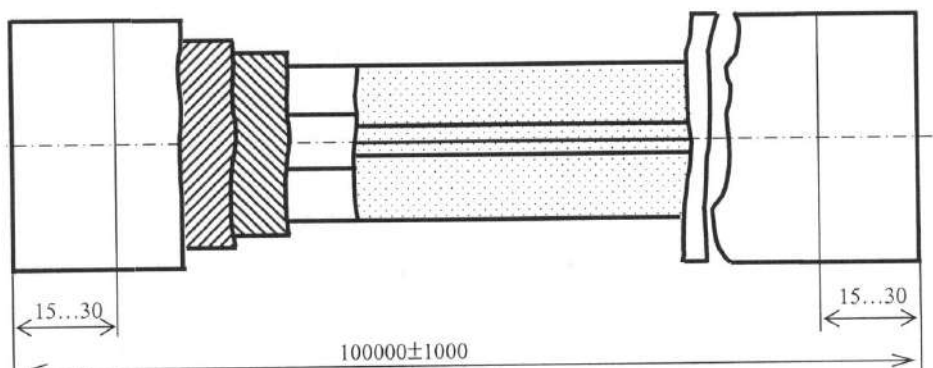


Рис. 7.99

Устройство детонирующего шнура

Наружная и средняя оплетка покрываются изолирующим составом или веществом (озокерит, воск и др.) и лаком для предохранения сердцевины от увлажнения и механических повреждений. Также широко распространен детонирующий шнур в оболочке из полимерных материалов (пластикат, политетрафторэтилен или тефлон и др.) [21]. Такой шнур получают методом экструзии и обозначают ДШЭ.

Для снаряжения ДШ в зависимости от его конкретного назначения применяются ТЭН, флегматизированный гексоген и другие бризантные ВВ в порошкообразном виде (слабоуплотненные) или в виде прессованных таблеток (таблетизированный или таблеточный шнур).

Таблеточные детонационные шнуры ДШТТ-180, ДШТТ-220, ДШТТ-180/800 (ТТ означает: термостойкий таблеточный) содержат прессованные таблетки из смеси порошкообразного октогена и алюминия массой 74–80 г/м. Таблетки изготавливаются на роторных станках. Прессуют таблетки диаметром 5–7 мм и высотой 10–12 мм с вогнуто-выпуклыми торцами для повышения эластичности шнуров. На вертикальном станке под давлением таблетки заталкивают в целлофановую трубку, оплетают 2–3 слоями фторопластовой ленты, по-

дают через калибр продольные нити, лавсановые или из стекловолокна, и оплетают шнур или покрывают кабельным полиэтиленом. Таблетированные детонирующие шнуры предназначены для нефтяной промышленности.

Оболочка ДШ окрашивается в красный цвет, или в нее вплетаются красные нити, благодаря чему он отличается по внешнему виду от огнепроводного шнура.

В зависимости от степени влагоизоляции детонирующий шнур, применяемый в военном деле, бывает двух основных марок: ДШБ и ДШВ. Детонирующие шнуры промышленного назначения имеют защитные покрытия от действия влаги и кислотно-щелочных сред и обозначаются ДША («А» обозначает «асфальтированный»), ДШВ-Л, ВДШМ-3.

Детонирующий шнур ДШВ имеет усиленную влагоизоляцию в виде дополнительной полихлорвиниловой оболочки. Применяется для подводного взрывания и в других сырых местах, при этом не теряет своих качеств во время пребывания в воде до 12 ч.

Шнур ДШБ снаружи покрыт специальной мастикой, обеспечивающей менее надежную влагоизоляцию, и применяется для работы в сухих местах.

Детонирующие шнуры ДШВ и ДШБ снаряжаются ТЭНом, масса которого составляет 11–13 г на 1 м длины шнура. В зависимости от вида ВВ и назначения шнура масса ВВ может быть как больше указанных значений, так и меньше этих значений. Число или цифра в маркировке ДШ показывает количество грамм ВВ на 1 м (ДШ-12, ДШ-6), исключение составляют таблеточные шнуры: у них первое число означает температуру, которую выдерживает ДШ, второе — давление (в атмосферах), также выдерживаемое шнуром. Например, ДШТТ-180/800 выдерживает температуру 180°C и давление 80 МПа.

Детонирующий шнур ДШУ-33 является шнуром повышенной мощности, так как содержит флегматизированный гексоген, масса которого 33 ± 2 г/м. По конструкции ДШУ-33 близок к шнуру ДШВ. Он имеет две ведущие х/б нити, льняную и две х/б оплетки, имеет продольные синтетические нити для увеличения продольной прочности, герметизация — ПХВ или кабельный полиэтилен, алюминиевые колпачки. Шнур предназначен для нефтяной промышленности, выдерживает гидростатическое давление до 49 МПа и температуру до +100°C.

Детонирующие шнуры экструзионные: ДШЭ-6, ДШЭ-12, ДШЭ-30, ДШЭ-50 имеют оболочку из полиэтилена. Шнур ДШЭ-12 содержит 12 г ТЭНа на метр длины. Сопротивление шнура на разрыв более 1000 Н обеспечивают 24 текстурированные нити из капрона или лавсана диаметром 312 мкм (рис. 7.100).

Торцы шнура загерметизированы алюминиевыми или пластмассовыми колпачками. Шнур не промокает при выдерживании под водой на глубине 30 м в течение 30 суток. Термостойкость шнура от –50 до +80°C. Так как при изготовлении шнура его вытягивают из калибра с усилием 250–300 Н, то капроновые нити вытягиваются. После изготовления шнура в нем сохраняются эти напряжения, что приводит к деформации шнура. В этом отношении предпочтительнее лавсановые нити, так как у лавсана относительное удлинение на поря-

док ниже, чем у капрона. Нити при изготовлении используют текстурированные, благодаря чему ТЭН не просыпается между нитями и не контактирует с расплавленным полиэтиленом. В производстве для снижения жесткости шнура при минусовых температурах используют композицию полиэтилена с бутилкаучуком. Эта композиция в сочетании с лавсановыми нитями позволяет использовать ДШЭ-12 при температуре ниже -30°C без появления такого поведения шнура, как кольцеумость.

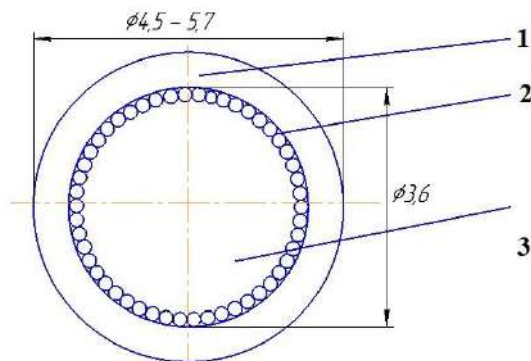


Рис. 7.100

Конструкция шнура ДШЭ-12:

1 — полиэтиленовая оболочка; 2 — нити синтетические из капрона или лавсана; 3 — ТЭН.

Аналогична конструкция шнура ДШЭ-12Г, в которой вместо ТЭНа используют гексоген. В этом случае навеска ВВ увеличена из-за большего критического диаметра гексогена по отношению к ТЭНу.

Аналогичны конструкции шнура ДШЭ, в которых в процессе изготовления шнура ВВ пропитывают 15–18% мономера с вулканизатором, например СКТН + К-1.

Наружный диаметр практически всех шнуров — 4,5–6 мм, исключение составляют детонирующие шнуры пониженной мощности ДШМ или ВДШМ — они имеют диаметр 3,5–4,4 мм и детонирующие шнуры типа *Нонел*. Скорость детонации шнура, снаряженного ТЭНом, составляет 6,5–7,0 км/с. Детонирующие шнуры, снаряжаемые таблетками, имеют более высокую скорость детонации.

Детонирующие шнуры типа *Нонел* (рис. 7.101) представляют собой пластиковую трубку с внутренним диаметром 1,0–1,2 мм, наружным диаметром 3,0–3,6 мм, на внутреннюю поверхность которой нанесено высокодисперсное ВВ (октоген), распространяющее детонационный импульс со скоростью 1,8–2,1 км/с. Применение октогена обусловлено его высокой температурой термического разложения (более 190°C). Это важно, так как ВВ наносится на расплавленный полимер с температурой $\sim 160^{\circ}\text{C}$. С целью оптического контроля навески в ВВ добавляют от 1 до 7% алюминиевой пудры. Детонационный процесс в таком шнуре представляет собой инициируемое ударной волной, распространяющееся по внутреннему каналу трубки, «взрывное горение» сорванных с

поверхности частиц ВВ, сгорание которых обеспечивает подпитку ударной волны и стационарность распространения процесса. Давление в ударном фронте составляет $\sim 3\text{--}4$ МПа, его малая величина и кратковременность (~ 100 мкс) не приводят к нарушению целостности трубки. Наличие «пробки» из ВВ в канале трубки или сильного сужения канала могут привести к появлению отраженной ударной волны и возрастанию давления до величины, вызывающей разрушение оболочки, и, как следствие, возможному затуханию процесса. Поэтому нельзя переламаывать и надрезать шнур *Нонел*, а также интенсивно его трясти, что может привести к осыпанию ВВ и образованию пробки. ДШ *Нонел* имеет разрывную прочность ~ 300 Н. Температурный диапазон работоспособности детонирующего шнура *Нонел* зависит от применяемых полимеров с предельными значениями в -50°C и $+85^\circ\text{C}$.



Рис. 7.101

Система «Искра» с применением ДШ типа *Нонел*

ДШ типа *Нонел*, вследствие малой навески ВВ на внутренней поверхности шнура в пределах $20\text{--}50$ мг/м, практически не обладают боковым эффектом, что делает их безопасными в городских условиях. Шнур безопасен для человека, может использоваться как замедлитель при массовых взрывах ($t_{\text{зам}} = 0,55$ мс/м). *Нонел* имеет меньшую стоимость по сравнению с обычными экструзионными детонирующими шнурами. Можно ожидать, что в перспективе все основные виды взрывных работ будут вестись с применением системы незлектрического взрывания на основе УВТ с применением ДШ типа *Нонел*.

По аналогии с ДШ типа *Нонел* в США разработана система *LVST* — линия низкоскоростной передачи сигнала со скоростью 760 м/с, в которой на внутреннюю поверхность трубки нанесен состав, реагирующий с малой скоростью. Это позволяет использовать шнур *LVST* в качестве замедляющей системы.

Разновидностью этого шнура является детонирующий шнур *Херкудет* фирмы «Магнадет», пустотелая трубка которого непосредственно перед проведением взрыва заполняется смесью, например водородом, кислородом и гелием, или ацетиленом (C_2H_2) и кислородом, или этиленом (C_2H_4) и кислородом, или смесью горючих газов и воздуха. Детонационный импульс передается со скоростью 1700–3200 м/с, во фронте детонации развивается давление 3–4 МПа.

Безоболочечные шнуры изготавливают продавливанием через фильеру композиций на основе гексогена или октогена с содержанием поливинилтрильного каучука с вулканизатором в соотношении ВВ/каучук = 84/16. В зависимости от компонентов процесс проводится в горячем или холодном состоянии композиции. Диаметр получаемых ДШ от 1,5 до 20 мм и более.

Технологический процесс изготовления шнура ДША.

Существует несколько вариантов изготовления аппаратурного оформления технологического процесса изготовления ДША. В основе всех вариантов лежит процесс выполнения отдельных операций в отдельных кабинах, но со временем все моменты выполнения отдельных операций удалось сконцентрировать в одной кабине на одной установке. Отметим, что в настоящее время шнуры марки ДША пользуются существенно меньшим спросом, чем шнуры марки ДШЭ (связано с более высокой водопроницаемостью ДША по сравнению с ДШЭ).

1. *Контроль дисперсности ТЭНа.* Этот контроль необходим для определения количества пыли в ТЭНе (для спецзаказа должно быть менее 5% пыли) и подтверждения его дисперсности по данным от поставщика (300–800 мкм). Проба, отбираемая на рассев, содержит 300 г ТЭНа.

2. *Рассыпка ТЭНа на установке рассыпки* в коробки по 1,8–1,9 кг. В помещении рассыпки и в производственных помещениях должна выдерживаться температура 15–35°C, относительная влажность — 50–70%. Рассыпка производится следующим образом. Мешок с ТЭНом устанавливают на опрокидывающее устройство, привязывают уголки мешка к раме устройства, развязывают мешок и чуб мешка также закрепляют. Закрывают бронированные двери и включают механизм опрокидывания мешка. ТЭН из мешка попадает в воронку, из воронки попадает на конус и далее сыплется ручьями в коробки.

3. *Намотка пряжи на шпули* для оплеточного станка производится по 200, 400, 500 и 600 г в зависимости от вида, номера ниток и самого оплеточного станка. Часть нитей — синтетические (для повышения прочности и удешевления шнура).

4. *Нанесение первой и второй оплеток* производится на «двухручьевых» станках (схема одного ручья показана на рис. 7.102).

Перед началом работы подготавливают станок, для этого пропускают через воронку две направляющие нити, все нити верхнего стола, направляющие связывают и пропускают через первый калибр диаметром 4,1 мм по схеме, показанной на рисунке 7.102. Нити со шпуль второго стола пропускают через второй калибр (диаметр 4,6 мм), 3–4 раза пропускают нити через маховики «восьмерки» (при этом пустой шнур пересекается со встречным на расстоянии 10–15 мм). Далее пропускают через перебивное отверстие прерывания детона-

ции, через устройство контроля диаметра шнура и направляют на натяжную станцию (на катушку намотки). На каждом столе напротив шпуль имеются металлические крючки, которые зацепляют за нити для контроля обрыва соответствующей нити. На торой оплетке часть нитей — синтетические.

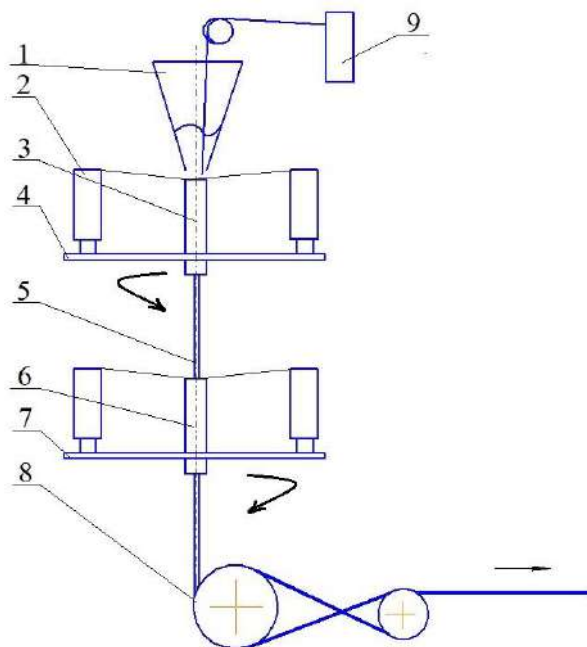


Рис. 7.102

Схема одного ручья оплеточного станка:

1 — воронка для ВВ; 2 — шпули; 3 — первый калибр; 4 — верхний вращающийся стол; 5 — шнур с одной оплеткой; 6 — второй калибр; 7 — нижний стол; 8 — восьмерка; 9 — шпули направляющих нитей.

В кабину после проверки работы станка на холостом ходу вносят коробочки с контрольной навеской ТЭНа по 12 г и засыпают его в воронки. При закрытой кабине включают станок на 10–15 с и проверяют линейкой длину получившегося шнура, она должна быть равна 0,98–1,02 м. Если длина шнура больше, то специальным винтом приподнимают воронку над первым калибром, чтобы образующийся под ней кусок ТЭНа в нитяной воронке был повыше. Если при новом пропускании контрольной навески длина шнура удовлетворяет требованиям, то станок настроен. В каждую воронку высыпают по коробке ТЭНа и включают станок. Скорость изготовления шнура составляет 12–14 м/мин. В течение смены 2–3 раза проверяют навеску ТЭНа на 1 м длины шнура. Диаметр шнура контролируется устройством контроля диаметра шнура.

Основные виды брака возникают именно во время выполнения операции изготовления двухоплеточного шнура. Льняная пряжа имеет рыхлую ворсистую структуру, она затягивает весь ТЭН из конусочка в калибр. Так как пряжа неоднородна и груба, то в ней встречаются очесы, представляющие собой лу-

бьяные остатки из нити, которые скапливаются на нити в калибре и в какой-то момент времени, вытеснив ТЭН, начинают проскакивать через калибр. Таким образом, в шнуре образуются участки, которые по диаметру не отличаются от нормального шнура, но способны прервать процесс передачи детонации, если участок окажется длиной более 10 мм.

Для исключения подобного брака в патентной литературе встречаются следующие предложения:

- 1) ввести в ТЭН токопроводящую добавку;
- 2) ввести в ТЭН соли тяжелых металлов.

Первое предложение предполагает непрерывный замер проводимости, что также поможет контролировать целостность цепи перед взрыванием у эксплуатационников ДШ. Однако это предложение трудно реализовать на практике из-за необходимости иметь скользящие контакты. Кроме того, потребители монтируют цепи из ДШ способом вязки и накладки, и для «прозванивания» такой цепи необходимо изменить конструкцию шнура и ввести токопроводящие нити.

Второе предложение предполагает непрерывный контроль целостности шнура рентгеновским методом. Предложение реализовали, но затем отказались от него, т. к. в процессе работы из-за вибрации станка плотные компоненты перераспределялись ко дну воронки, повышалась непрозрачность шнура, ТЭН обеднялся солями тяжелых металлов, и автоматы выключали станок, фиксируя брак.

При изучении процесса изготовления шнура установлены зависимости диаметра шнура d_T , плотности ТЭНа ρ , усилия натяжения нити F_n и нагрузки на калибр p_k от величины массы навески на метр шнура q (г/м), которые приведены на рисунке 7.103.

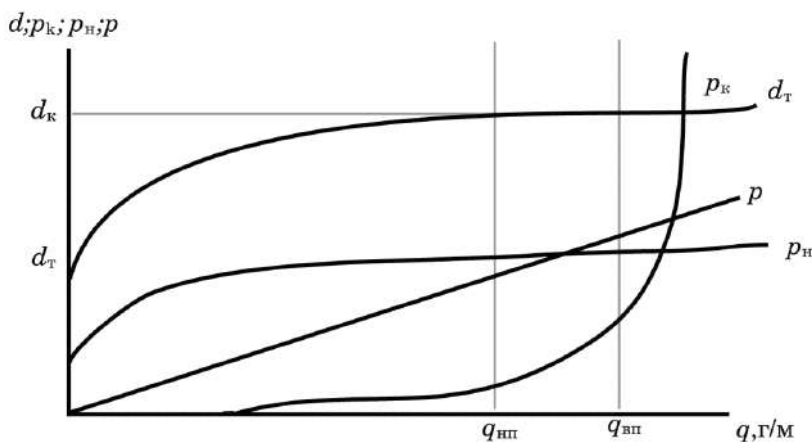


Рис. 7.103

Зависимость показателей процесса изготовления ДША от навески ВВ

Как следует из графиков, диаметр шнура, в противоположность нагрузке на калибр, мало зависит от навески ВВ. Поскольку контроль этих параметров в процессе изготовления шнура трудно реализуем в техническом плане, то в ос-

новном замеряют и контролируют непрерывное изменение электрической емкости отрезка шнура в зависимости от массы навески. Принципиальная схема непрерывного замера изменения емкости шнура на действующих станках приведена на рисунке 7.104.



Рис. 7.104

Схема непрерывного замера навески ТЭНа:

1 — рабочий ДШ; 2 — емкостной датчик; 3 — отрезок стандартного шнура; 4 — нижний предел навески ТЭНа; 5 — изображение на осциллографе текущей навески ТЭНа; 6 — верхний предел навески ТЭНа.

На этой установке производят сравнение емкости шнура, проходящего через датчик, с емкостью стандартного шнура, который расположен рядом с изготавливаемым шнуром, так как емкость шнура изменяется при изменении влажности в помещении.

5. *Варка мастики.* Рецепт мастики для варки: парафин — 16–20%, церезин — 40–42%, клей резиновый — 40–42%. Варку проводят в котлах с паровым обогревом при температуре 90–120°C с мешалкой. Сначала расплавляют парафин, включают мешалку, загружают церезин, расплавляют его, заливая постепенно резиновый клей и продолжают варку до прекращения выделения пузырей при 120°C. Мастику разливают на противни, охлаждают, разбивают на куски, проверяют на содержание летучих компонентов, проверяют на устройстве «кольцо — шар» на термостойкость и отправляют в цех. В готовой мастике содержание компонентов следующее: парафина — 34%, церезина — 60%, каучука — 6%. Аналогично готовят рецептуру мастики для заделки торцов шнура: канифоль — 60%, парафин — 28%, клей резиновый — 12%.

6. *Оклейка шнура* при периодической технологии производится в отдельной кабине, причем одновременно оклеиваются до 4–5 шнуров. Оклежку производят в ванне при температуре 82–92°C при скорости пропускания 80 м/мин (рис. 7.105).

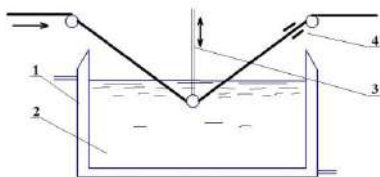


Рис. 7.105

Ванна для оклейки шнура:

1 — ванна с паровым обогревом; 2 — мастика; 3 — штанга; 4 — сальник.

Сальник 4 необходим для удаления излишка мастики. При температуре ниже 82°C мастика не пропитывает нити и не схватывается с х/б нитками, а на сальнике может отваливаться. Там, где есть автоматика, шнур штангой 3 вынимается из мастики. То же происходит при остановке протягивания шнура, чтобы он не пропитывался мастикой насквозь и не зафлегматизировал ТЭН.

Аналогичные меры принимаются при превышении температуры 92°C, так как может произойти флегматизация ТЭНа.

7. *Контроль оклейки* визуальный по внешнему виду с проверкой качества второго слоя оплетки, нет ли там пропуска ниток.

8. *Нанесение третьей оплетки* на вертикальном станке со скоростью 8 м/мин или на горизонтальном оплеточном станке. Диаметр калибра — 5,0 мм. Скорость изготовления шнура ниже, так как наружная оплетка состоит из 10 ниток, из них 2 нитки красные для отличия шнура ДША, и угол наклона ниток меньше, чем у внутренних ниток. Все нити на третьей оплетке — синтетические.

9. *Оклейка шнура мастикой* той же рецептуры, что и на операции оклейки 6.

10. *Контроль внешнего вида шнура и резка на отрезки по 50 и 100 м.* Одновременно с этим проводится заделка торцов шнура с помощью его окунания на 30 мм в расплавленную мастику.

11. *Сдача партии ОТК и проведение испытаний.* Шнуры подвергаются следующим видам испытаний:

- наружный осмотр, определение точного размера партии в 20, 40 тыс. м, % бухт из 2 или 3 отрезков, качество оплетки, однотонность оклейки, проверка полноты насыпки и навески ТЭНа на 1 м шнура;

- испытание на эластичность после выдержки отрезков по 1 м в течение 2 ч при температуре -28°C (5 отрезков), + 50°C (5 отрезков), после чего каждый отрезок в трех местах подвергают четырехкратному перегибу на стержне диаметром 5 мм под углом 90° попеременно в обе стороны без разрушения. Отрезки (5 штук) связывают за концы морским узлом в цепочку и подрывают от ЭД № 8 или КД № 8, при этом шнур должен полностью детонировать;

- испытание на разрыв при постепенном увеличении нагрузки до 500 Н, после чего проводят испытания на полноту детонации;

- испытание на водопроницаемость на глубине 0,5 м в течение 12 ч, после чего разрезают шнур на 5 равных отрезков, связывают (см. п. 2) и подрывают;

- испытание на восприимчивость к детонации по четырем схемам;

- испытание на скорость детонации сравнением испытуемого с контрольным;

- проверка инициирующей способности при подрыве двух прессованных тротиловых шашек массой 200 г в бумажной оболочке, обмотанных два раза детонирующим шнуром, а конец шнура должен быть вставлен в отверстие шашки.

12. *Маркировка, упаковка и отправка на хранение и к заказчику.* Схема непрерывного изготовления детонирующего шнура марки ДША на технологической установке АМ.190 приведена на рисунке 7.106. Все операции проводят в одной кабине. Операции контроля выполняют автоматы, оператор принимает непосредственное участие только в приемке готовой продукции.

На данной установке скорость изготовления шнура доведена до 10–12 м/мин. Установка содержит две ванны для оклейки, разделенной перегородкой. Одна ванна обогреваемая, вторая — нет. Оклейка производится рецептурой: олифа — 5% (масс), диоктилфталат — 70%, ПВХ — 25%. Такая мастика повышает водопроницаемость шнура до 30 суток на глубине 30 м. Такая мастика

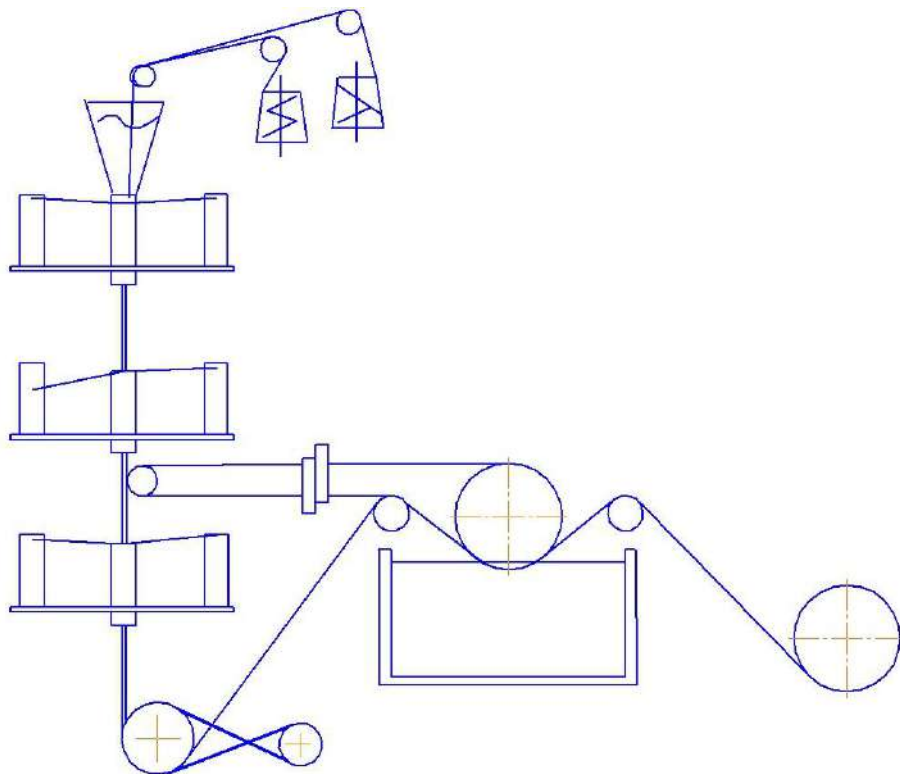


Рис. 7.106

Схема работы установки АМ. 190

На данной установке скорость изготовления шнура доведена до 10–12 м/мин. Установка содержит две ванны для оклейки, разделенных перегородкой. Одна ванна обогреваемая, вторая — нет. Оклейка производится рецептурой: олифа — 5% (масс), диоктилфталат — 70%, ПВХ — 25%. Такая мастика повышает водопроницаемость шнура до 30 суток на глубине 30 м. При остановке работы станка не шнур вынимается из ванны, а ванна опускается вниз. На схеме изображено перебивное устройство и намоточная вьюшка. Прибор по замеру диаметра шнура и прибор измерения полноты навески на схеме не обозначены. Станок намотки двухручьевой.

Технологический процесс изготовления шнура ДШЭ-12.

1. *Подготовка композиции на основе полиэтилена ПЭВД БК-15 или БК-20.* Это композиция с 15 или 20% бутилкаучука для повышения морозостойкости и эластичности оболочки. Мешки с композицией выдерживают в помещении переработки в течении суток и дополнительно подвергают сушке от следов влаги, чтобы гарантировать герметичность готового шнура.

2. *Подготовка ТЭНа.* Рассыпка ТЭНа на установке из мешка в 12 ба-
нок.

3. *Подача банок в кабины* осуществляется либо механическим транспортером, либо пневмотранспортером плотным слоем по запросу из кабин.

4. *Изготовление шнура* производится в кабине на экструзионной установке. В одной и той же кабине непосредственно после изготовления шнура производится отмеривание шнура по 50 или 100 м, автоматическая свертка шнура в бухты и выдача бухт через двойной шибер на стол в общее помещение для проверки внешнего вида и заделка торцов алюминиевыми колпачками на цанговом зажиме.

5. *Осмотр и приемка ОТК и заказчиком, проведение контрольных испытаний по специальной программе.*

Технологический процесс изготовления ударно-волновой трубки (детонирующего шнура «Нонел»).

На рисунке 7.107 приведена принципиальная схема изготовления ударно-волновой трубки (детонирующего шнура «Нонел»).

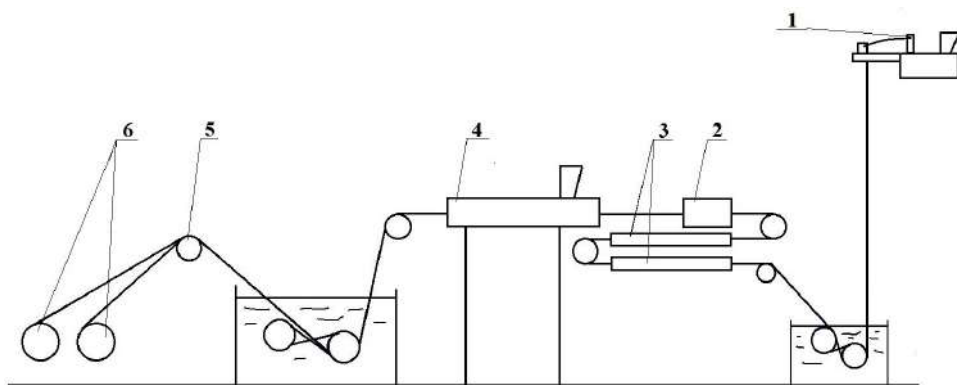


Рис. 7.107

Схема технологической установки для изготовления УВТ:

1 — привод распылителя состава; 2 — контроль навески; 3 — сушка; 4 — второй экструдер; 5 — мерный диск; 6 — намоточная станция.

В экструзионную головку экструдера ЧП-45×25 или ЧП-32×24 подается иономер сарлин 8490 или полиэтилен марки ПЭ 107-01К при температуре 160–200°C, и по оси образующегося колокола распыляется взрывчатый состав из высокодисперсного октогена, алюминиевой пудры и аэросила. Состав дозируется шнеком-дозатором из расчета 20 ± 6 мг на 1 м длины, образующейся после вытяжки под действием собственного веса УВТ. Разность в уровнях между го-

ловкой экструдера и ванной охлаждения составляет пять метров. Далее УВТ поступает на сушку 3, контроль навески состава 2 на операцию нанесения второго слоя оболочки УВТ из полиэтилена высокого давления на подобном же экструдере 4. Температура полимера порядка 150–220°C. УВТ подается в ванну охлаждения, затем на мерный диск 5 и после обдувки горячим воздухом на намоточную станцию 6. Технологическим процессом предусмотрено нанесение третьего слоя оболочки. При двухслойной оболочке внутренний диаметр оболочки составляет $1,2 \pm 0,2$ мм, наружный диаметр — 3,0–3,2 мм. Перепад давления при заполнении взрывчатым составом составляет $\Delta p = 0,3\text{--}0,6$ МПа. По условиям охраны труда в воронку дозатора по сигналу управляющей системы засыпают не более 10 г взрывчатого состава. Все параметры процесса — скорость вытяжки, Δp , температуры на экструдерах, в ваннах, на обдувке, диаметр шнура, навеска взрывчатого состава на погонный метр — контролируются автоматически и поступают на автоматизированную систему управления технологическим процессом.

7.4.2. Шнуровые кумулятивные заряды

Шнуровые кумулятивные заряды (ШКЗ) предназначены для разрезания металлоконструкций сложного профиля. ШКЗ в зависимости от калибра обеспечивают на воздухе разрезание преграды, например из стали марки Ст.3 толщиной от 4 до 25 мм.

ШКЗ представляют собой заряды из эластичного ВВ 1-го класса в виде шнуров различного диаметра с продольной кумулятивной выемкой, облицованной гибкой металлопластовой лентой [55]. Металлопласт, применяемый для облицовки, — композиционный материал на полимерной основе, содержащий значительное количество (~ 85%) порошкообразного железа или меди, так же, как и ВВ, обладающий свойством эластичности. В качестве эластичного ВВ используется вещество марки ЭГ-85 на основе гексогена, имеющее скорость детонации 7,8–7,9 км/с.

Температурный диапазон эксплуатации ШКЗ от –40 до +70°C.

ШКЗ имеют несколько стандартизованных типоразмеров (от ШКЗ-1 до ШКЗ-6), различающихся калибром (размером поперечного сечения). В поперечном сечении они имеют профиль, близкий к полуэллиптическому (принимая за большую полуось высоту заряда H , а за малую — полуширину $B/2$, при этом $H \approx B$), с параболической кумулятивной выемкой. Высота H заряда в сечении, которую можно признать за калибр, изменяется от 9 мм для ШКЗ-1 до 32 мм для ШКЗ-6. ШКЗ выпускаются в виде бухт длиной от 1 до 50 м. Шнуровые кумулятивные заряды допущены к постоянному применению на открытом воздухе для резки трубопроводов, резервуаров, корпусов кораблей и других металлоконструкций с толщиной стенки до 25 мм включительно.

Технические характеристики ШКЗ представлены в таблице 7.14.

Преграды, толщина которых превышает паспортные данные зарядов, могут пробиваться с помощью кумулятивных «ножниц» [55]. В таких случаях заряды располагаются с обеих сторон преграды напротив друг друга (кумулятивные выемки направлены навстречу друг другу) и инициирование их должно

быть одновременным. Кумулятивные ножницы обеспечивают пробивную способность, более чем в два раза превышающую паспортную. Например, ШКЗ-2 в схеме кумулятивных ножниц способен пробить преграду из стали марки Ст.3 толщиной 15,8 мм, а ШКЗ-6 — 60 мм.

Таблица 7.14

Характеристики ШКЗ

Марка ШКЗ	Диаметр, высота $d = H$, мм	Глубина кумулятивной выемки h , мм	Толщина облицовки S , мм	Длина L , мм	Масса ВВ заряда, г/м	Толщина разрезаемой преграды из Ст.3, мм*
ШКЗ-1	$9,0 \pm 1,5$	$5,5 \pm 1,5$	0,4–0,6	1–50	65 ± 15	4,0
ШКЗ-2	$13,0 \pm 1,5$	$8,5 \pm 1,5$	0,7–0,9	1–50	130 ± 20	7,0
ШКЗ-3	$17,0 \pm 1,5$	$10,5 \pm 1,5$	0,9–1,1	1–50	240 ± 25	11,0
ШКЗ-4	$21,0 \pm 2,0$	$13,5 \pm 2,0$	1,1–1,3	1–20	340 ± 30	15,0
ШКЗ-5	$26,0 \pm 2,0$	$16,0 \pm 5,0$	1,3–1,5	1–20	520 ± 35	19,0
ШКЗ-6	$32,0 \pm 2,5$	$20,0 \pm 2,5$	1,5–1,7	1–20	730 ± 40	25,0

* Паспортные данные предприятия изготовителя (АО «ГосНИИ “Кристалл”» г. Дзержинск Нижегородской обл.).

Технические недостатки рассмотренных ШКЗ:

1. не позволяют осуществлять резку под водой;
2. не позволяют осуществлять резку крупногабаритных толстостенных конструкций (40–100 мм);
3. заряды ориентированы главным образом на разделку конструкций на металлолом, не позволяют осуществить резку с высоким качеством поверхности реза для последующего монтажа и сварки.

Заряды, разработанные в РФЯЦ-ВНИИЭФ [56], лишены этих недостатков. По мнению авторов патента [56], их заряды позволяют разрезать взрывом конструкции из высокопрочных материалов, имеющие в общем случае прямолинейные обводы и толщину стенок 40–100 мм, на открытой поверхности и под водой, с высокой точностью и качеством поверхности реза, с высокой безопасностью работ [55]. Такие задачи возникают при ремонте и демонтаже химических и ядерных установок, морских буровых платформ, атомных подводных и надводных кораблей ВМФ и т. п.

Предложенный авторами патента шнуровой кумулятивный заряд отличается от ШКЗ АО «ГосНИИ “Кристалл”» профилем поперечного сечения, который представляет собой симметричную трапецию, и материалом конической облицовки, которая выполнена из тяжелого пластичного материала (пластичная сталь (железо) или медь (в особых случаях другие подобные металлы)).

7.5. Средства разделения

Под средствами разделения в данном разделе мы будем понимать взрывные устройства в виде удлиненных кумулятивных зарядов (УКЗ), состоящих из БВВ в *металлической* (медной, алюминиевой, стальной и др.) оболочке с профилированной кумулятивной выемкой, и разрывные болты, широко применя-

ющиеся в ракетно-космической технике для отделения конструктивных элементов.

7.5.1. Удлиненные кумулятивные заряды и технология их изготовления

Удлиненные кумулятивные заряды по традиции имеют два названия. Так, УКЗ промышленного изготовления марки 2ТСн носят название детонирующих удлиненных зарядов (ДУЗ) и представляют собой заряды бризантного ВВ (гексогена или октогена), заключенные в тонкую медную оболочку с профилированной кумулятивной полуцилиндрической выемкой [55, 57, 58] вдоль образующей. Все другие удлиненные заряды подобного типа, как правило, носят название удлиненных кумулятивных зарядов.

В принципе, форма кумулятивной выемки может быть различной и даже отсутствовать, однако наиболее эффективными оказались УКЗ/ДУЗ с полуцилиндрической или клиновидной выемкой (рис. 7.108). Оболочка УКЗ, как было сказано выше, может быть изготовлена из меди, алюминия, пластичной стали и даже свинца.

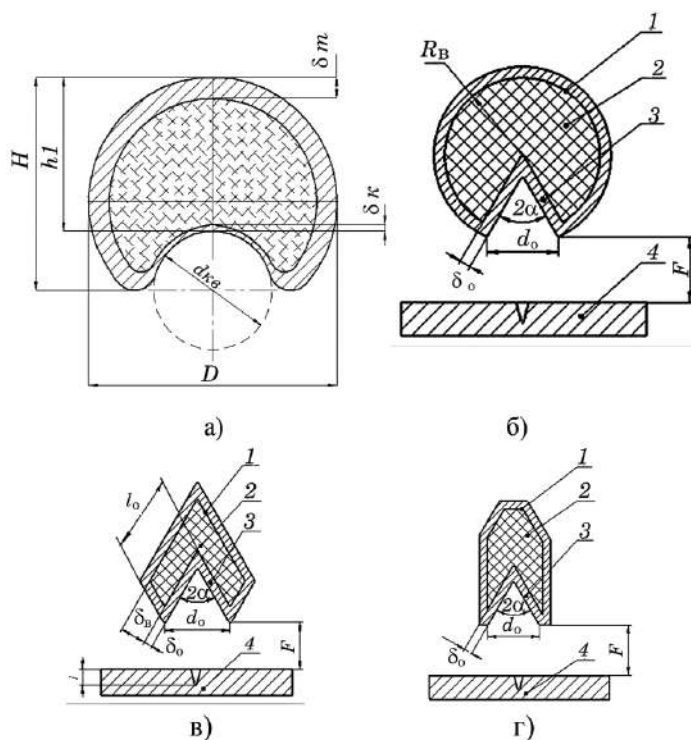


Рис. 7.108

Диаметральные сечения ДУЗ (а, б) и УКЗ (в, г):

1 — оболочка; 2 — БВВ; 3 — кумулятивная выемка.

Начало отечественным разработкам ДУЗ было положено группой специалистов во главе с Ф. Б. Тумаркиным (ГСКТБ-5 — ныне АО «НПП «Краснозна-

менец'»)) в 1959–1960 гг. [58, 59]. Так, в 1959 г. был изготовлен первый ДУЗ круглого сечения (без кумулятивной канавки) диаметром 2 мм для разделения преграды из стали типа 30ХГСА толщиной 1,2 мм [59]. ДУЗы с кумулятивной канавкой, разработанные в 1959–1960 гг., обеспечивали разделение стальных узлов различных конструкций толщиной от 3 до 12 мм.

Крупные теоретические и опытно-конструкторские работы по разработке УКЗ были выполнены группой ученых Военно-инженерной академии (ВИА) им. Ф. Э. Дзержинского (ныне это академия РВСН им. Петра Великого) в 1962–1975 гг. во главе с Б. И. Шехтером и Е. В. Никитиным [58, 60, 61]. Так, например, ими теоретически было установлено, что если вершина клиновидной выемки УКЗ (рис. 7.105 в) совпадает с центром окружности заряда, то $2\alpha_{opt} = 104^\circ$. Экспериментально же было установлено, что максимальной эффективностью обладают заряды, у которых $2\alpha \approx 110^\circ$.

Большой вклад в дальнейшее совершенствование конструкции УКЗ и технологии их изготовления, а также в создание новых областей применения в 70-х гг. прошлого века внесли сотрудники Института электросварки им. Патона АН Украины, а несколько позднее сотрудники Куйбышевского политехнического института, в настоящее время Самарского технического университета.

В Институте электросварки им. Патона АН Украины были исследованы УКЗ «серповидного» сечения, вид которого представлен на рисунке 7.109 [62]. Данная конструкция УКЗ дает существенное снижение навески ВВ, но, к сожалению, технология ее изготовления (волочение или протяжка) не обеспечивает 100%-ного отсутствия разрывов сплошности заряда. Поэтому сотрудниками Самарского технического университета предложено на первом этапе изготавливать прокаткой УКЗ, сечение которого представлено на рисунке 7.109, а затем методом волочения через фильеру формировать окончательную форму заряда. Было доказано, что в УКЗ, изготовленных методом прокатки, практически на 100% отсутствуют разрывы сплошности в заряде ВВ.

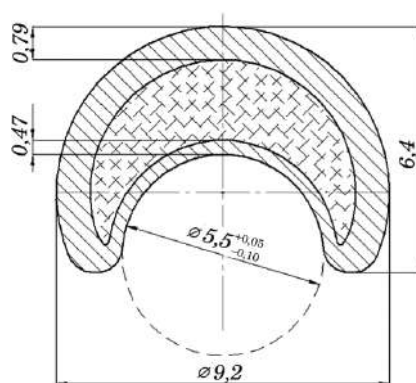


Рис. 7.109

Сечение «серповидного» УКЗ

УКЗ также применяются для выполнения некоторых специфических работ. В частности, для разрезания особо прочных стальных и железобетонных

конструкций разработаны мощные УКЗ безоболочечного типа на основе пластичных ВВ [58, 63] (рис. 7.110).

Широкое распространение ДУЗ в системах разделения летательных аппаратов, прежде всего ракет, ракет-носителей, разгонных блоков, космических аппаратов, обусловлено их преимуществами перед другими устройствами, предназначенными для решения задачи разделения: простотой конструкции, малыми массами и габаритами, высокой надежностью (0,9999 и более) и единообразием действия в различных условиях [64, 65]. Отметим, что надежность систем разделения на основе ДУЗ/УКЗ определяется в том числе и надежностью передачи детонации от ЭД, служащего для приведения в действие кумулятивных зарядов, к ДУЗ (УКЗ) [66].

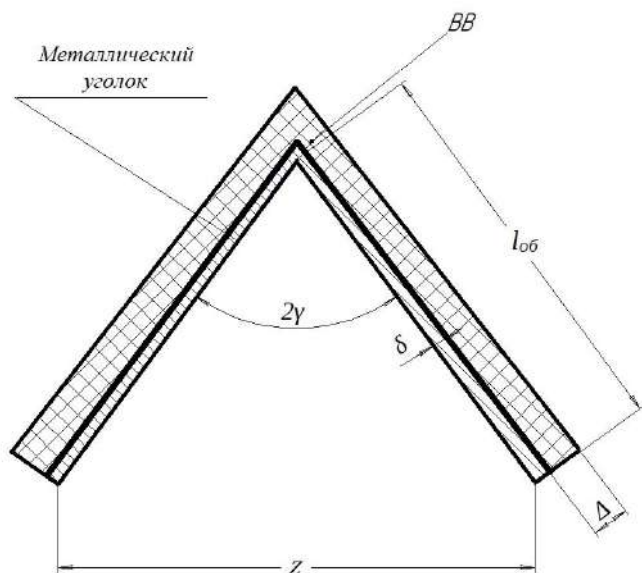


Рис. 7.110

Сечение безоболочечного УКЗ с клиновидной выемкой

Чаще всего в качестве БВВ в УКЗ и ДУЗ применяются гексоген и октоген [58, 62]. Применение гексогена обусловлено прежде всего экономическими причинами — он существенно дешевле октогена. Так, например, в УКЗ, разработанных в ВИА им. Дзержинского, в качестве БВВ применялся исключительно гексоген. В безоболочечных УКЗ номенклатура применяемых пластичных ВВ гораздо шире [55].

Механизм формирования плоской струи кумулятивного ножа (КН) при взрыве УКЗ (с клиновидной облицовкой) в основном не отличается от механизма формирования осесимметричной кумулятивной струи (см. раздел 6.4). Некоторые отличия связаны с особенностями плоского (а не симметричного) течения продуктов детонации, меньшей скоростью схлопывания облицовки и большим влиянием прочностных характеристик ее материала на кинематические параметры кумулятивной струи.

При взрыве ДУЗ и УКЗ с полуцилиндрической облицовкой кумулятивной выемки формирование плоской струи имеет двухстадийный характер: сначала происходит схлопывание кумулятивной облицовки в радиальном направлении, а затем формирование струи вследствие потери устойчивости сходящегося радиального движения материала [67]. При этом скорость формирующейся кумулятивной струи составляет 2,5–3,5 км/с. Отметим, что работы, в которых рассматриваются модели процесса формирования кумулятивного ножа (КН), немногочисленны. Известны работы по созданию моделей формирования КН для УКЗ с клиновидной выемкой [68, 69], для ДУЗ с полуцилиндрической выемкой подобных работ вообще нет [70].

Эффективность действия ДУЗ/УКЗ, используемых для разрезания (разделения) преград (конструктивных элементов изделия) из конструкционных материалов, оценивается по его пробивной способности, которая зависит от состава и плотности ВВ, геометрии и толщины облицовки кумулятивной выемки, материала и толщины оболочки, геометрических размеров самого заряда, расстояния установки заряда от поверхности преграды и, наконец, от плотности и механических свойств материала преграды.

Эффективная пробивная способность УКЗ/ДУЗ (толщина разделяемой преграды L) складывается из глубины внедрения кумулятивного ножа l_p и (поскольку преграда имеет конечную толщину) толщины откола l_s с тыльной стороны преграды, которая для преград из хрупких материалов приравняется к глубине трещины, т. е.

$$L = l_p + l_s.$$

Иными словами, эффективная пробивная способность данного удлиненного кумулятивного заряда — это его способность разделять на части преграду определенной толщины в заданном сечении.

В разделе 6.4 мы уже отмечали, что глубина внедрения струй кумулятивного ножа в основном зависит от энергетических и геометрических характеристик струй (скорости, плотности, длины и т. п.). Толщина же откола определяется взаимодействием ударной волны (УВ), возникающей в преграде под действием самой плоской струи, песта и продуктов детонации, а также волн разрежения, образующейся после выхода УВ на свободную (тыльную) поверхность преграды. Для преград разной толщины и из различных конструкционных материалов величина l_s может различаться в 3–4 раза. Например, в преградах из сталей и алюминиевых сплавов

$$l_s = (0,05 - 0,15)L. \quad (7.4)$$

С уменьшением расстояния установки УКЗ/ДУЗ от преграды (от оптимального до нулевого) эффект откола возрастает (доля глубины внедрения уменьшается, доля толщины откола увеличивается).

В качестве основного критерия эффективности принято отношение

$$\left(\frac{L}{d}\right)_{\max} \quad \text{или} \quad \left(\frac{L}{\omega}\right)_{\max}. \quad (7.5)$$

По этому критерию заряды с клиновидной выемкой (или с конической выемкой, если речь идет об осесимметричных зарядах) имеют более высокую эффективность, чем заряды с полуцилиндрической (сферической) выемкой [58]. Однако применительно к УКЗ/ДУЗ этот эффект становится заметным лишь для зарядов калибром $d \geq 10\text{--}12$ мм. Необходимо отметить, что эффективность заряда с клиновидной выемкой в сильной степени зависит от фокусного расстояния f , в то время как максимум функции $I_p(f)$ у зарядов с полуцилиндрической выемкой является размытым. Эти выводы позволяют сформулировать важные для практики рекомендации: в системах разделения ракетно-космической техники целесообразно применять преимущественно ДУЗы, если же речь идет о разрезании массивных преград, то следует применять УКЗ с клиновидной выемкой [58].

Экспериментально установлено, что максимальная эффективность действия ДУЗ с полуцилиндрической кумулятивной канавкой обеспечивается при расстояниях между зарядом и преградой, определяемых следующими соотношениями:

— для преград из сталей различных марок и титановых сплавов

$$(f/d)_{opt} = 0,9 \pm 0,2; \quad (7.6)$$

— для преград из магниевых сплавов

$$(f/d)_{opt} = 1,2 \pm 0,4. \quad (7.7)$$

При этом предельная толщина пробития плоской листовой преграды определяется полуэмпирической зависимостью

$$L = 100d \left(\frac{V_n^2}{\rho_b \sigma_B} \right)^{0,5} (1 + \varepsilon), \quad (7.8)$$

где $V_n = \frac{V_{01} + V_t}{2}$ — полусумма скоростей головного и хвостового элементов ножа; ρ_b — плотность материала преграды; σ_B — предел прочности материала преграды; ε — доля глубины откола; d — калибр заряда.

По экспериментальным данным, для преград из сталей марок Ст.3, Ст.5 и 12Х18Н10Т $\varepsilon = 0,030\text{--}0,055$; из сплавов АМг6 и ВТ6-С $\varepsilon = 0,065\text{--}0,080$; из сплавов МА2-1, В-93, Д16Т, ВТ6, ОТ4-1, 48Т17 $\varepsilon = 0,150\text{--}0,170$ [58].

Влияние кривизны преграды и, соответственно, кривизны отрезка ДУЗ или УКЗ на их пробивное действие обусловлено тем, что кумулятивный нож может либо концентрироваться, либо рассеиваться. Опыт показывает, что возрастание эффективности ДУЗ/УКЗ за счет концентрирования ножа сравнительно невелико (до 10–12%). Эффект уменьшения пробивной способности из-за рассеивания ножа также невелик. Для корректности его можно достаточно точно оценить с помощью уравнения

$$\frac{\hat{L}}{\bar{L}} = \frac{R - (f + h)}{R + \bar{L}}, \quad (7.9)$$

где h — высота диаметрального сечения ДУЗ, $h \approx 0,85d$; R — радиус кривизны преграды; \hat{L} , \bar{L} — толщины криволинейной и плоской преград, пробиваемых данным зарядом на пределе.

Соотношения (7.6)–(7.9) установлены для ДУЗ/УКЗ в медных оболочках. Для УКЗ в алюминиевых оболочках эти формулы сохраняют силу, но их эффективность L/ω на 20–30% ниже, чем следует из (7.8) (ω — линейная масса ВВ на погонный метр). Максимальная эффективность УКЗ в свинцовых оболочках обеспечивается при $(f/d)_{opt} = 0 \pm 0,5$, причем она существенно меньше, чем у УКЗ в медных оболочках, если речь идет о разрезании стальных и титановых преград, и несколько выше для преград из алюминиевых и магниевых сплавов.

В таблицах 7.15 и 7.16 представлены геометрические параметры и пробивная способность ДУЗ марки 2ТСн и УКЗ академии Ф. Э. Дзержинского [55, 58].

Таблица 7.15

Параметры и пробивная способность ДУЗ марки 2ТСн при $f=(1,0-1,2)d$

Марка ДУЗ	Диаметр заряда/ диаметр выемки (мм/мм)	ВВ	ω , г/см	Пробивная способность преград из материалов, мм			
				АМг6	Ст.3	Сталь 20	Сталь 45
2ТСн-3	2/1,0	Г	3,50	5,1	2,4	—	—
2ТСн-17	3,25/1,5	Г	4,50	6,0	2,8	2,8	—
2ТСн-5М	3,60/1,5	О	7,25	6,3	3,4	—	—
2ТСн-7М	4,30/2,0	О	10,0	6,8	3,7	3,2	—
2ТСн-9МУК	5,30/2,5	О	14,0	9,8	5,0	5,2	4,7
2ТСн-27	6,10/2,7	О	19,5	12,5	6,4	5,5	—
2ТСн-13М	6,70/3,0	О	23,0	14,7	7,2	6,5	—
2ТСн-23	9,20/4,0	О	47,0	21,3	10,5	10,5	10,8
2ТСн-25	13,20/5,9	О	90,0	29,0	14,5	—	—

Таблица 7.16

Параметры и пробивная способность УКЗ ВА им. Ф. Э. Дзержинского

Марка УКЗ	ω , г/см	Материал разрезаемой преграды и ее толщина, мм							
		МА2-1	АМг6	Д16Т	ВТ14	ВТ6С	Ст.3	Сталь 45	12Х18Н10Т
УКЗ-2,75/1,2	3,8	5,7	4,0	—	—	—	1,9	—	—
УКЗ-3,5/1,6	5,2	6,2	5,0	3,8	—	—	2,4	—	—
УКЗ-4,2/1,8	8,5	9,2	7,6	6,7	3,6	—	3,4	—	—
УКЗ-5/2,3	12,6	12,3	9,4	8,8	4,4	4,9	5,0	4,8	5,0

Марка УКЗ	ω , г/см	Материал разрезаемой преграды и ее толщина, мм							
		МА2-1	АМг6	Д16Т	ВТ14	ВТ6С	Ст.3	Сталь 45	12Х18Н10Т
УКЗ-6/2,7	19,7	16,8	12,0	11,0	5,1	—	—	—	—
УКЗ-7/3	29,3	—	14,3	12,6	5,1	—	7,4	7,0	7,8
УКЗ-9/4	46,7	—	17,6	16,6	—	9,1	9,2	9,0	—
УКЗ-10/4,5	58,3	—	20,1	18,3	9,9	10,3	11,1	10,0	11,5
УКЗ-13/6	92,8	—	24,6	22,7	13,9	—	—	—	13,7

Примечания:

1) в марке УКЗ числитель — диаметр заряда, знаменатель — диаметр канавки;

2) значения пробивной способности даны для оптимального фокусного расстояния.

Отметим, что к данным по пробивной способности следует относиться с осторожностью, поскольку для представленных материалов не указаны их механические свойства (в зависимости от термической обработки эти свойства могут отличаться на 40–50% для одной и той же марки материала).

Срабатывание ДУЗ/УКЗ, как и любого другого источника взрыва, приводит к тому, что узлы и агрегаты изделия, расположенные в окрестности зоны взрыва, подвергаются воздействию ударно-волновых нагрузок. Уровень этих нагрузок может быть достаточно высоким. Так, при срабатывании пиромеханических систем разрыва наземных коммуникаций ракет возникающие перегрузки n могут достигать $n \approx 2000$ вблизи места разрыва и снижаться до $n \approx 100$ на расстояниях более 1 м от него. При отделении головной части ракеты «Минитмен» вблизи заднего стыковочного кольца возникают перегрузки с амплитудой в импульсе $n \approx 2000$ и максимумом спектральной характеристики $n_{\max} \approx 5000$ на частотах около 2500–5000 Гц. При анализе полученных спектральных ударных нагрузок на блоки бортовой аппаратуры был сделан вывод, что применительно к высокочастотной части спектра $F \approx 3000\text{--}5000\text{ Гц}$ эти блоки должны выдерживать перегрузки около $n \approx 1000\text{--}7000$.

Кольцевые заряды марки 2ТСн при помощи гибочного устройства могут выполняться двух видов: с кумулятивной выемкой, направленной к центру или периферии кольца, и с кумулятивной выемкой, направленной по окружности кольца. Кольцевые заряды первого вида применяются при разрезании изнутри и снаружи цилиндрических, сферических и конических конструкций, второго вида — при вырезании отверстий (люков, проходов, иллюминаторов) в плоских преградах.

Технологический процесс изготовления удлиненных кумулятивных зарядов.

В качестве примера рассмотрим процесс изготовления заряда типа 2ТСн — детонирующего удлиненного заряда, для которого необходима заго-

товка трубы длиной 0,8 м. Технологический процесс состоит из пяти крупных блоков:

- подготовки металлических труб к наполнению;
- наполнения;
- отделки;
- упаковки;
- испытаний.

Подготовка труб к наполнению.

1. *Резка труб на заготовки.* На предприятие трубы диаметром свыше 10 мм поступают в виде мерных отрезков, меньшего диаметра — в виде бухт. Для изготовления рассматриваемого ДУЗ отрезаются заготовки длиной примерно 0,8 м.

2. *Очистка труб от загрязнений.* Трубы загружают на сетки и погружают в ванну. Ванну заполняют раствором какой-либо кислоты (в зависимости от вида загрязнения) — соляной, серной или азотной, включают либо вибратор, либо покачивание ванны, так, чтобы жидкая кислота перемещалась вдоль труб. Визуально определяют время очистки и сливают раствор. Заливают раствор соды для нейтрализации, проводят те же манипуляции и сливают. Заливают дистиллированную воду. Вынимают сетку с трубами и сушат горячим воздухом 100–120°C с вентилятором в течении 30–40 мин.

3. *Разбраковка.*

4. *Изготовление захваток.* Они необходимы в дальнейшем для протяжки труб через фильеры. Конструкция захватки приведена на рисунке 7.111.

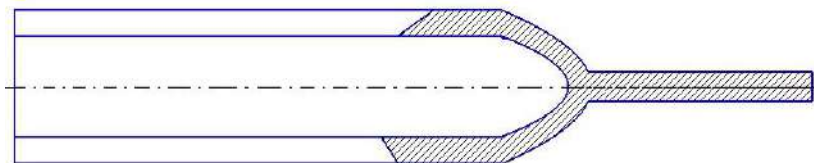


Рис. 7.111

Вид захватки сбоку

Захватка изготавливается обжимкой на прессе с небольшим усилием в виде утиного носика, чтобы он прошел через фильеру, а потом ее захватывают зажимом и тянут через всю трубу. В некоторых случаях захватку выделывают молотком.

5. *Рихтовка труб.* Рихтовку (выравнивание) проводят на ровной поверхности, выстукивая трубы киянкой (деревянным молотком), все время ее переворачивая. Эту операцию можно проводить, протягивая трубу через калибр, равный диаметру трубы.

Наполнение.

6. *Расчет коэффициента удлинения.* Коэффициент удлинения $K_{удл}$ рассчитывают, зная начальные и требуемые по чертежу параметры готового изделия. Обычно $K_{удл} = 1,2–1,4$. Если он должен быть больше этого значения, то

рассчитывают протяжку в 2, 3 или 4 раза, подбирая соответствующие диаметры калибров (протяжек) по таблице наличных калибров.

7. *Взвешивание труб.*

8. *Подноска продукта.*

9. *Взвешивание навесок ВВ соответственно рассчитанному объему труб.*

10. *Наполнение труб* производится на установке, эскиз которой представлен на рисунке 7.112.

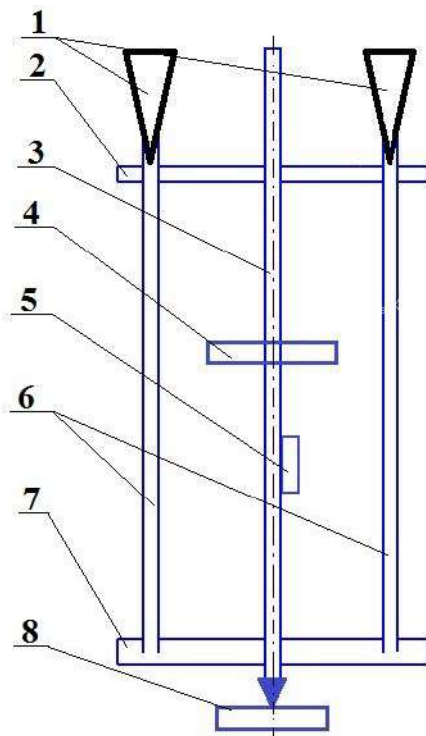


Рис. 7.112

Установка по наполнению труб:

1 — воронки; 2 — верхняя рама; 3 — центральная стойка; 4 — шариковый вибратор; 5 — вибратор вертикальных колебаний; 6 — трубы; 7 — нижняя опорная рама; 8 — фундаментная опора.

Установка по наполнению труб представляет собой стойку 3, покоящуюся на шарнире, который опирается на фундаментную опору 8. На стойке 3 укреплены две рамы 2 и 7. В верхней рамке 2 имеются четыре, шесть или восемь отверстий для пропуска труб 6. В нижней рамке 7 имеются углубления, в которые упираются трубы концами, имеющими захваты. На центральной стойке 3 жестко закреплены вибраторы круговых 4 и вертикальных 5 колебаний. Вибраторы пневматические, они обеспечивают трубам колебания в трех направлениях с частотой ~ 50 Гц и амплитудой от 0,8 до 1,5 мм. На каждую

трубу с помощью резиновых переходников укрепляют пластмассовые воронки 1. Установка расположена в кабине.

Отмеренное количество ВВ засыпают в каждую воронку, выходят из кабины и включают вибраторы. Вибрации необходимы для облегчения выхода воздуха из труб. Время виброобработки устанавливается опытным путем. Трубы вынимают из рамок, над клеенкой снимают воронки, ссыпавшиеся остатки ВВ пересыпают в тару. Трубы выносят из кабины и закрепляют в стойках.

11. *Лакировка верхнего торца трубы* клеем БФ-4 (два раза) с просушиванием по 10–15 мин. При этом клей проникает в слой ВВ на 1–2 мм и тем самым закрепляет его.

12. *Взвешивание труб.* После взвешивания проводится расчет массы ВВ по разности между массами наполненной и пустой трубы. Расчетное значение фиксируется в производственном журнале напротив номера трубы.

13. *Протяжка* наполненных труб на станке через фильеру (матрицу). Одновременно могут протягиваться несколько труб, их количество определяется мощностью станка. Процесс аналогичен волочению проволоки, поэтому технологический процесс протяжки наполненных труб часто называют процессом волочения. На рисунке 7.113 приведен эскиз фильеры со вставкой (отрезком проволоки), которая формирует кумулятивную канавку (выемку).

Исходя из начального и конечного диаметра трубы, можно рассчитать длину конической части. На формирование центральной части добавляют 3 мм, на формирование разгрузочной части (сбега) — 2–3 мм. Чтобы менять в той же фильере диаметр профиля кумулятивной выемки, делается сменная вставка, для крепления которой делают глухое отверстие, как показано на рисунке 7.113.

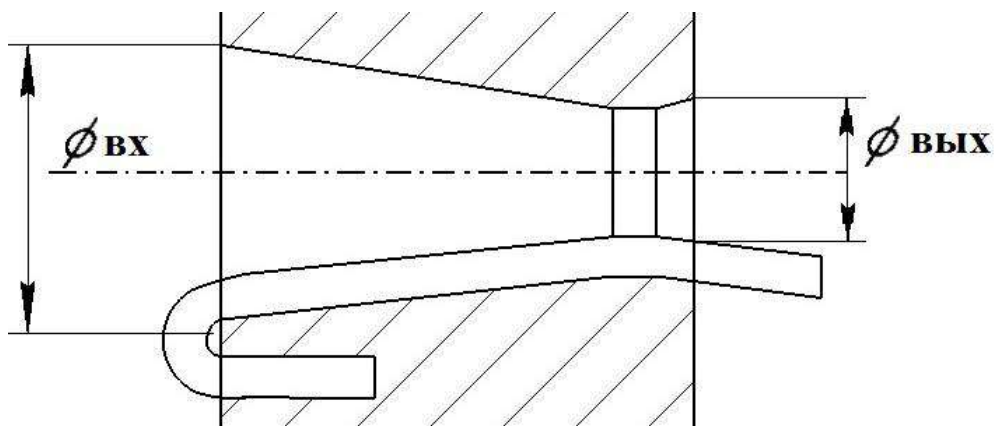


Рис. 7.113

Фильера с вставкой:

1 — фильера; 2 — вставка (отрезок проволоки); $d_{вх}$ — начальный диаметр трубы; $d_{вых}$ — конечный диаметр трубы.

Чтобы получить окончательный диаметр ДУЗа, труба последовательно протягивается через определенное количество матриц, при этом $d_{вх}$ и $d_{вых}$ от матрицы к матрице непрерывно уменьшаются до получения окончательного

размера. В зависимости от исходного диаметра трубы и толщины ее стенки количество протяжек может доходить до 20–25.

Для снижения трения между трубой и внутренней поверхностью матрицы применяются различные виды смазок (жидкая — машинная масло, сухие — сульфид молибдена, графит и др.). Машинное масло подается каплями на трубу при входе ее в калибр.

14. *Разбраковка труб по навеске ВВ.* Производится расчет ω — массы ВВ на погонный метр.

15. *Резка трубы на мерные отрезки.* Длина трубы должна быть равна длине окружности кольца.

16. *Контроль геометрических размеров и внешнего вида.*

17. *Формирование партии* (в зависимости от условий заказчика).

Отделка.

18. *Свертка изделий на трубогибочном станке*, чтобы получить кольцо.

19. *Контроль качества свертки.* При наличии кумулятивной канавки (выемки) важно, чтобы угол ее разворота не превышал 5° .

20. *Герметизация торцов* лаком БФ-4. Лак наносят дважды, просушивая после каждого нанесения по 10–15 мин.

21. *Грунтовка грунтом ВЛ-02.* Грунтовку сушат в течение 30 мин.

22. *Окраска эмалью ХВ-124.*

23. *Маркировка.*

24. *Контроль наружного вида.*

Упаковка.

25. *Надевание колпачков*, герметизирующих торцы. Колпачки — алюминиевые или пластмассовые.

26. *Упаковка изделий* в штатные металлические короба и запайка.

27. *Контроль герметичности упаковки* стандартным способом.

28. *Упаковка в деревянные ящики.*

29. *Маркировка ящиков.*

30. *Сдача заказчику.*

Испытания.

31. *Определение скорости детонации.*

32. *Испытания на разрезку труб, листа или каких-либо конструкций.*

33. *Испытания на термостойкость.*

34. *Испытания на воздействие вибрации.*

Количество изделий для испытаний определяется нормативной документацией и требованиями заказчика. Партии изделий изготавливаются с учетом их расхода на испытания.

7.5.2. Разрывные болты

Разрывной болт (РБ) (в зарубежной литературе часто используется название — пироболт [31]) — устройство пироавтоматики (систем разделения) летательных аппаратов (ЛА) ракетно-космической техники (РКТ), предназначенное для соединения и последующего быстрого автоматического разделения конструктивных элементов ЛА по поступившей команде.

Применение РБ на объектах РКТ обусловлено требованиями компактности, легкости, быстродействия и надежности однократного срабатывания. По сравнению с силовыми приводами, давно применяющимися в других отраслях техники, РБ имеют ряд преимуществ: большую удельную энергоемкость, высокую параметрическую и функциональную надежность при длительном пребывании за пределами атмосферы Земли, быстродействие, одновременность срабатывания устройств, соединенных в систему, простоту конструкции и эксплуатации.

Ряду существующих конструкций РБ присущи также и некоторые (в ряде случаев — существенные) недостатки: большой разброс по импульсу (до 40%), резкие удары по разделяемым объектам, негерметичность после срабатывания [71]. Для космических объектов воздействие на них узлов разделения, содержащих РБ, приводит к возмущениям, возникающим в процессе разделения. А это может привести к изменению скорости и траектории полета объекта в целом и нарушить его ориентацию. Это ограничивает области использования РБ для отделения блоков и агрегатов только теми конструкциями, для которых допустимы ударные нагрузки, разброс по импульсу и выброс газов. Типовая конструкция РБ с указанными преимуществами и недостатками приведена на рисунке 7.114.

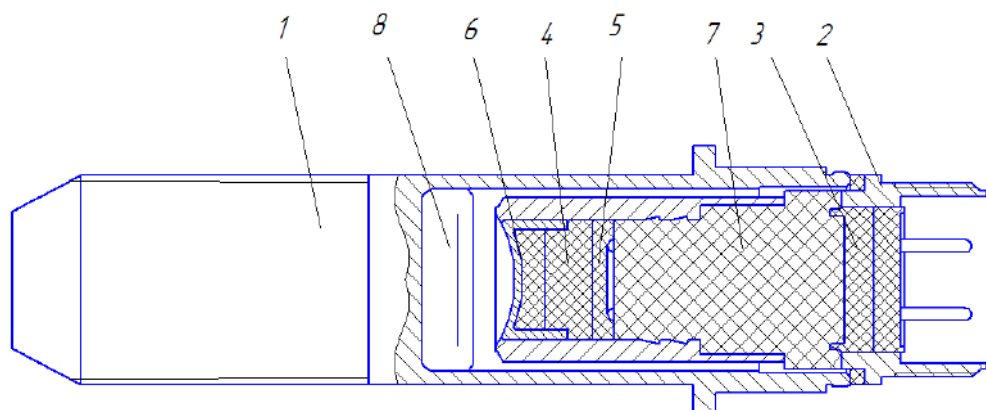


Рис. 7.114

Конструкция болта разрывного:

1 — силовой корпус болта разрывного; 2 — электродетонатор; 3 — электровоспламенитель; 4 — заряд БВВ; 5 — заряд ИВВ; 6 — капсуль-детонатор; 7 — пластмассовая колодочка; 8 — дополнительный заряд.

Как правило, РБ рассчитывают и изготавливают на выдерживание нагрузок от 5 до 10^7 Н, температурный диапазон работы его эксплуатации — $\pm 60^\circ\text{C}$.

Разрушение корпуса РБ на части зависит как от конструктивных параметров самого РБ, так и от параметров (механических, геометрических) посадочного места, в которое монтируется разрывной болт. Посадочное место под РБ состоит из двух частей (рис. 7.115а). На рисунке 7.115б представлена конструкция расстыковки реального объекта с помощью разрывного болта.

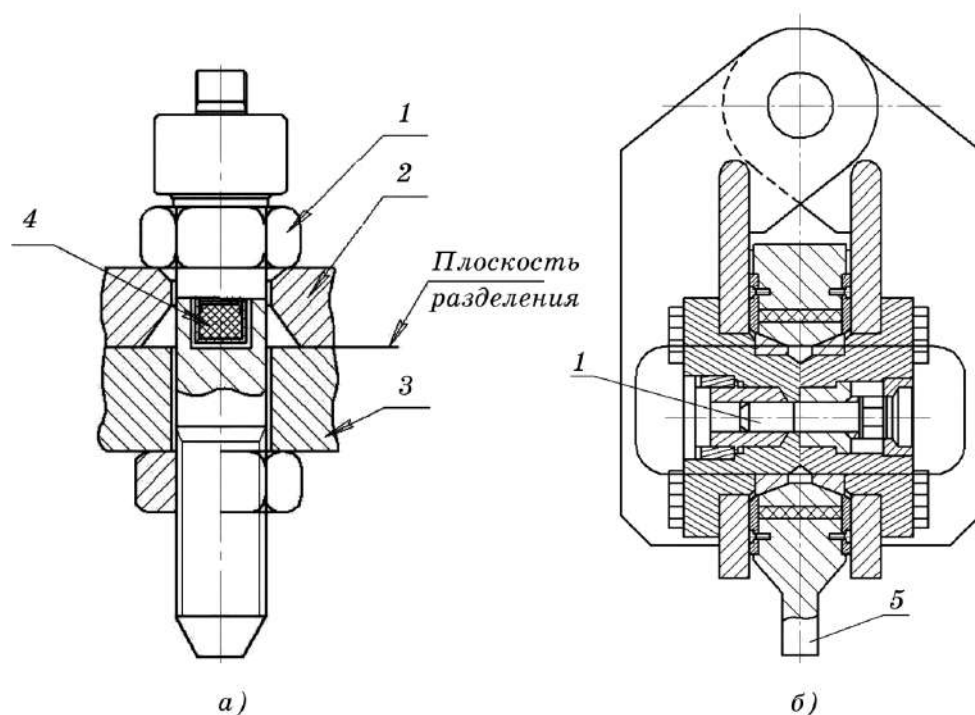


Рис. 7.115

Установка разрывного болта в посадочное место (а) и в устройство расстыковки (б):

1 — РБ; 2, 3 — посадочное место; 4 — заряд БВВ; 5 — серьга.

В верхней части стыка (рис. 7.115а), на который устанавливается головка силового корпуса РБ, отверстие имеет сложную конфигурацию: цилиндрическую форму, переходящую в конус с большим диаметром в нижней части. Это обеспечивает требуемую для разделения силового корпуса деформацию стенок камеры в радиальном направлении под действием давления газообразных продуктов взрывчатого превращения БВВ и удержание разделившейся головной части корпуса, что исключает ее вылет. В нижней части разделяемого стыка — отверстие цилиндрического типа.

Схема последовательного разрушения болта разрывного представлена на рисунке 7.116.

Вследствие воздействия газообразных продуктов взрывчатого превращения заряда БВВ и ударной волны происходит раздутие корпуса болта разрывного (рис. 7.116б–в), образование в нем трещин (рис. 7.116г) и в конечном счете разделение корпуса (рис. 7.116д–е).

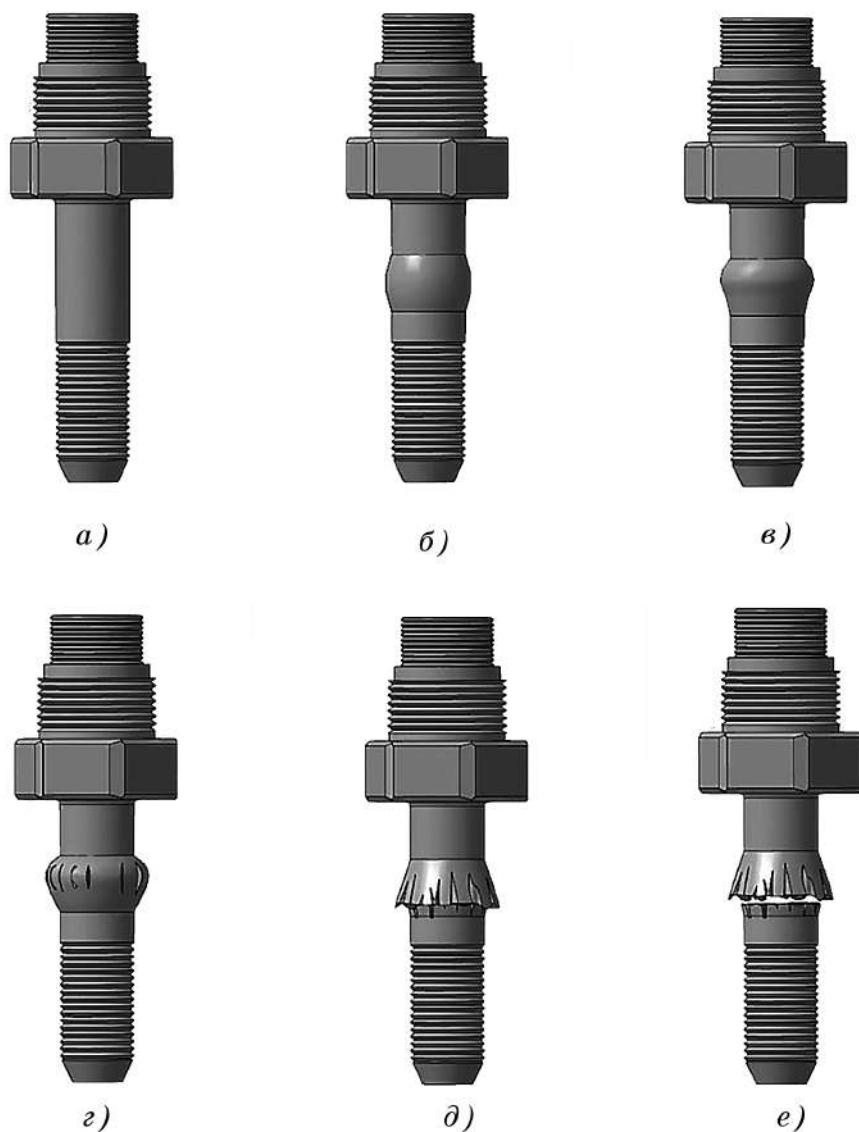


Рис. 7.116

Схема последовательного разрушения разрывного болта:

a — исходное состояние; *б, в* — раздутие корпуса болта; *г* — образование трещин; *д, е* — разделение корпуса на две части.

Для устранения таких недостатков РБ, как нарушение обтюрации и, как следствие, возникновение перегрузок и разгерметизация отделившейся рабочей части объекта, современные РБ изготавливаются с обтюрирующими элементами [71] той или иной конструкции. Так, на рисунке 7.117 представлена конструкция обтюлятора, которая применяется в РБ на рисунках 7.118, 7.119.

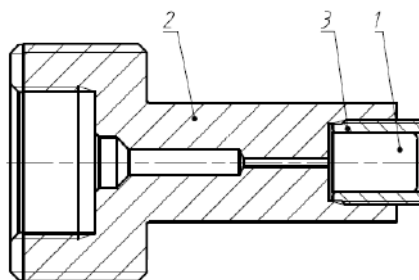


Рис. 7.117

Обтюрирующее устройство с каналом переменного диаметра:

1 — капсюль-детонатор; 2 — корпус обтюлятора; 3 — резьбовая втулка.

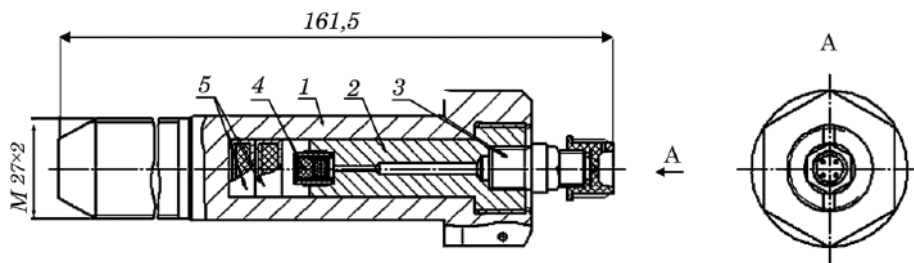


Рис. 7.118

Разрывной болт с обтюратором:

1 — корпус; 2 — обтюратор (рис. 7.115); 3 — ЭВ; 4 — КД; 5 — БВВ.



Рис. 7.119

Общий вид РБ с обтюратором

Корпус обтюлятора (рис. 7.117) имеет сквозной канал переменного сечения, что обеспечивает прохождение форса пламени, формируемого воспламенительным составом, нанесенном на мостики накаливания ЭВ 3 (рис. 7.118), и надежное инициирование заряда ИВВ в капсюле-детонаторе 4. Канал меньшего сечения затрудняет прохождение газообразных продуктов, образующихся при срабатывании заряда взрывчатого вещества. Обтюратор ввинчивается в корпус болта на эпоксидном компаунде К-115.

В резьбовой втулке кроме КД находится диафрагма с четырьмя отверстиями на периферии, имеющая возможность перемещения в осевом направлении. При срабатывании ЭВ форс пламени от воспламенительного состава свободно проходит через эти отверстия и инициирует заряд ИВВ (как правило, состоящего из ТНРС и азида свинца) в КД. При срабатывании КД обтюратор исключает истечение газообразных продуктов взрывчатого превращения между стенками обтюратора и внутренней полостью, а диафрагма надежно препятствует прохождению газов через канал с меньшим сечением.

В НПО им. С. А. Лавочкина разработана конструкция разрывного болта (рис. 7.120) на основе эластичного взрывчатого вещества ЭВВ-75, созданного в СКТБ «Технолог» (г. Санкт-Петербург) [71, 72].

Принцип работы данного разрывного болта поршневого типа заключается в следующем. При подаче инициирующего импульса от электродетонатора 1 либо от заряда-усилителя 2 специального транслятора детонационного импульса 3 детонирует заряд ЭВВ-75В 7 в подпоршневой (зарядной) камере, расположенной в корпусе 4 болта. Воздействие продуктов взрыва на рабочий поршень 5 вызывает безосколочный разрыв шейки болта. При дальнейшем движении поршень своей конической частью упирается в ответную выемку болта 6. При этом обеспечивается обтюрация, исключая прорыв газов наружу.

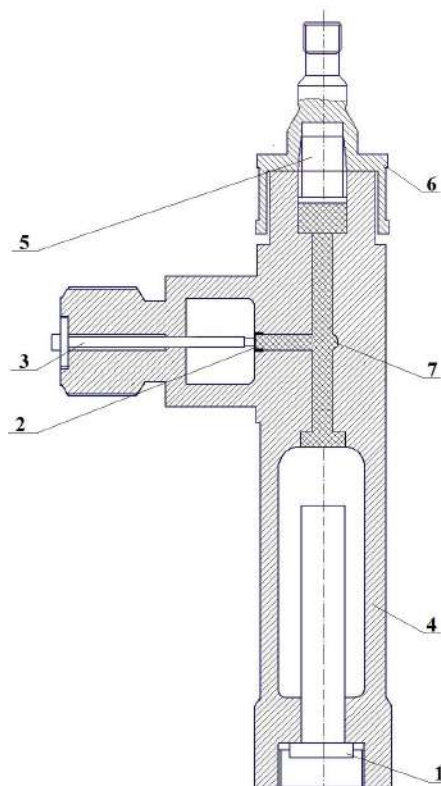


Рис. 7.120

Разрывной болт на основе ЭВВ:

1 — ЭД; 2 — заряд-усилитель; 3 — транслятор детонации; 4 — корпус; 5 — поршень; 6 — болт; 7 — заряд ЭВВ-75.

Значительное снижение уровня ударных нагрузок связано с тем, что заряд ЭВВ является рассредоточенным, т. е. зона инициирования и рабочая (подпоршневая) зона удалены друг от друга на значительное расстояние и соединены между собой узким (2 мм) каналом. Рабочая часть заряда при этом выполнена в виде тонкого (1–1,5 мм) диска. Формирование такого сложного фигурного монолитного заряда стало возможным только с помощью эластичного взрывчатого состава ЭВВ-75В на основе высокодисперсного ТЭНа [72].

Эластичные взрывчатые составы представляют собой сложные высоконаполненные полидисперсные системы на основе кристаллических бризантных ВВ и полимерных связующих различных классов, содержащие также пластификаторы, структурообразователи, армирующие и вулканизирующие добавки, сенсibilизаторы, антиоксиданты, пламегасители, красители, ПАВ и другие добавки. Применяемые в средствах разделения ЭВВ обладают малым критическим диаметром детонации 0,1–0,5 мм [72].

Технологический процесс изготовления РБ сводится к операциям сборки отдельных узлов согласно технологической карте сборки или в соответствии с имеющимися технологическими регламентами.

Разработанный разрывной болт, представленный на рисунке 7.120, показал высокую эффективность и надежность (вероятность безотказной работы не менее 0,99999) в условиях космических полетов на аппаратах 5ВК (проект «Венера — комета Галлея»).

7.6. Пиропатроны

Пиропатрон (пиротехнический патрон) — устройство, в которое в общем случае входят пиротехнические элементы (заряды), передаточный заряд и средство инициирования. При горении пиротехнического элемента (заряда) образуется рабочее тело — газ, которое и выполняет необходимую функцию. Как мы уже отмечали в разделе 1.4, по зарубежной классификации пиропатроны относятся к пироэнергодатчикам. Так, в [31] под пироэнергодатчиком понимается устройство, принцип действия которого основан на использовании источника энергии типа пиропатрона. Мы также будем относить пиропатроны к пироэнергодатчикам, но только в том случае, если они предназначены для выполнения функций, не связанных с воспламенением каких-либо зарядов. К таким функциям, например, можно отнести: приведение в действие подушек безопасности в автомобилях, приведение в действие различных запорных механизмов при аварийных ситуациях (например, аварийный сброс крышки фонаря, катапультирование кресла пилота, сброс различных объектов с их носителя или выпуск тормозного парашюта, обеспечение перемещения исполнительных механизмов пироавтоматики систем пожаротушения) и некоторые другие. Применяются пиропатроны (пироэнергодатчики) и для приведения в действие агрегатов пироавтоматики ракетно-космической техники. Очень часто пиропатроны применяются в качестве рабочего элемента в другом представителе пироэнергодатчиков — пиротолкателе.

Если же пиропатроны предназначены для воспламенения каких-либо зарядов, то такие пиропатроны будут относиться к средствам воспламенения.

На рисунке 7.121 представлен пиропатрон [73], который авторы называли пирознергодатчиком, предназначенный для приведения в действие исполнительных механизмов пироавтоматики систем пожаротушения.

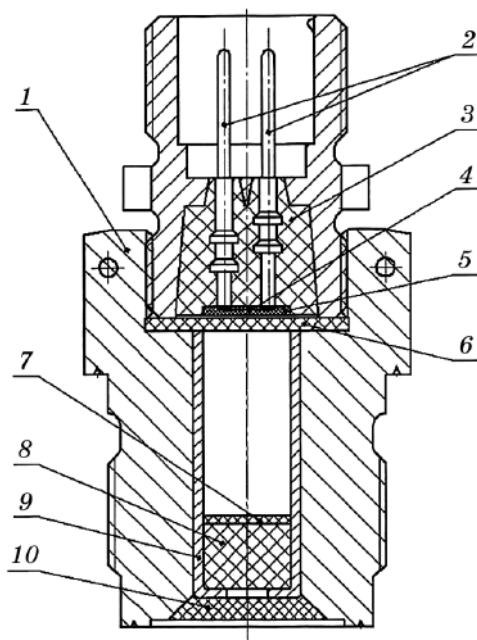


Рис. 7.121

Пирознергодатчик для системы пожаротушения:

1 — корпус; 2 — проводники; 3 — изолятор; 4 — мостики накаливания; 5 — инициирующий заряд; 6 — компенсирующий диск из диэлектрика; 7 — передаточный заряд (воспламенительный состав CrSж45П55K2); 8 — пиротехнический заряд (воспламенительный состав CrAn25П75K5); 9 — гильза; 10 — компаунд.

Пирознергодатчик (рис. 7.121) содержит корпус 1, в котором размещен электровоспламенительный узел, включающий проводники 2, проходящие сквозь изолятор 3, мостики накаливания 4 и инициирующий заряд 5, компенсирующий диск из диэлектрика 6, передаточный и пиротехнический заряды 7 и 8, полученные методом прессования из соответствующих воспламенительных составов, в нем воспламенительные составы передаточного и пиротехнического зарядов 7, 8 последовательно запрессованы под давлением 200 МПа в донной части цилиндрической гильзы 9, которая вмонтирована в ответной цилиндрической полости корпуса 1 с упором в компенсирующий диск из диэлектрика 6, при этом донная часть гильзы 9 выполнена с отверстием для выхода газов и загерметизирована компаундом.

Воспламенительный состав, прессованием которого в донной части гильзы образован передаточный заряд, содержит следующие компоненты, масс. %:

железистосинеродистый свинец — 45, перхлорат калия — 55, каучук в качестве технологической добавки — 2, свех 100%. А воспламенительный состав, прес-сованием которого в донной части гильзы образован пиротехнический заряд, содержит, масс. %: алюминиевая пудра — 25, перхлорат калия — 75, каучук в качестве технологической добавки — 5 свех, 100%.

Проводники 2 соединены попарно мостиками накаливания 4 из нихромовой проволоки диаметром 0,024 мм, поверх которых помещен иницирующий заряд 5. Гильза 9 выполнена тонкостенной. Компенсирующий диск 6 выполнен из фторопласта-4, толщиной 0,5–0,6 мм, защищает иницирующий заряд 5 от деформации и разрушения при механических нагрузках и криогенных температурах, а также от статического электричества.

Высота запрессованных зарядов от 6,0 до 6,4 мм, промежуток (без позиции) между компенсирующим диском 6 и передаточным зарядом 7 (высота свободного пространства гильзы 9), необходимый для обеспечения нужной скорости нарастания давления, составляет от 13,60 до 14,28 мм.

Пирознергодатчик работает следующим образом. При подаче электрического тока на мостики накаливания 4 последние нагреваются и воспламеняют иницирующий заряд 5, от форса пламени которого срабатывают передаточный и пиротехнический заряды 7, 8, давлением газов которых совершается работа по срабатыванию агрегатов (или форсом пламени зажигается соответствующий воспламенитель).

Пиропатрон для приведения в действие преднатяжителя ремня безопасности автомобиля, который при аварии резко сматывает катушку ремня, приведен на рисунке 7.122 [74].

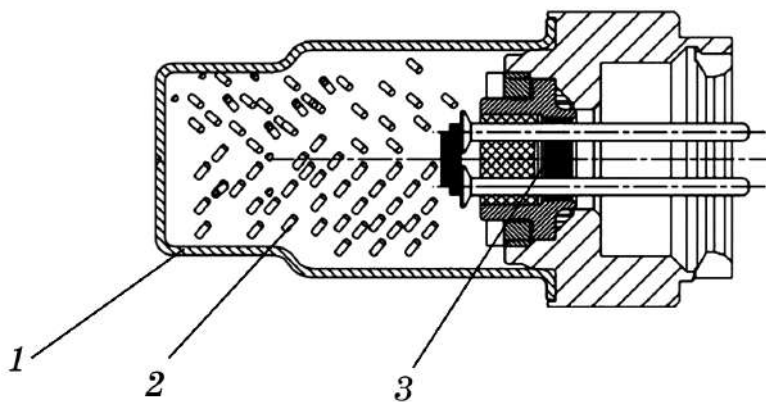


Рис. 7.122

Пиропатрон для преднатяжителя ремня:

1 — гильза; 2 — воспламенительный состав; 3 — электровоспламенитель в сборе.

На рисунках 7.123, 7.124 представлены пиропатроны ЭПК-28Т-1 и ЭПК-28Т-2, предназначенные для приведения в действие пиротолкателей авиационных катапультных устройств.

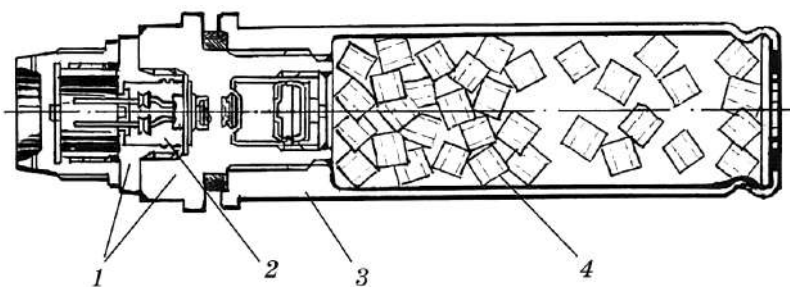


Рис. 7.123

Пиропатрон ЭПК-28Т-1 и ЭПК-28Т-2:

1 — корпусные детали электровоспламенения; 2 — электровоспламенитель в сборе; 3 — гильза; 4 — пороховой заряд (порох ТПКМ-66К).



Рис. 7.124

Пиропатроны ЭПК-28Т-1 и ЭПК-28Т-2 (общий вид)

Технические параметры пиропатронов ЭПК-28Т-1 и ЭПК-28Т-2 приведены в таблице 7.17.

Таблица 7.17

Технические характеристики ЭПК-28Т-1 и ЭПК-28Т-2

Параметр	ЭПК-28Т-1	ЭПК-28Т-2
Масса пиропатрона	172,4 г	150,2 г
Длина пиропатрона	120 мм	
Наружный диаметр гильзы пиропатрона	28 мм	
Создаваемое давление	180 МПа	95 МПа
Термостойкость	до +200°C	
Принят на вооружение	1992 г.	1993 г.

На рисунках 7.125, 7.126 представлен пиропатрон ППЛ-Т, предназначенный для приведения в действие пиромеханизмов принудительного отделения различных объектов с их носителей.



Рис. 7.125

Пиропатрон ППЛ-Т (общий вид)

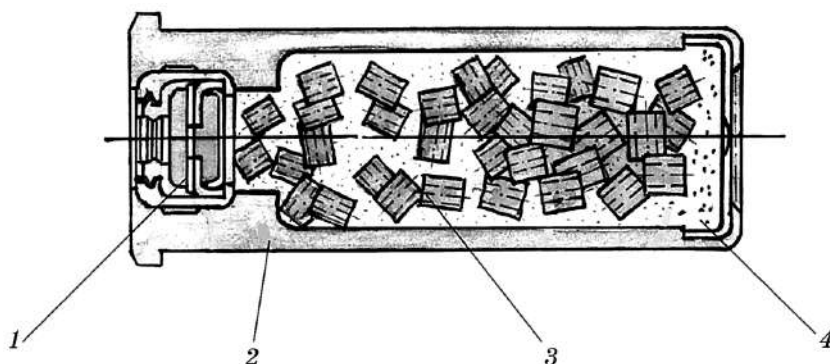


Рис. 7.126

Пиропатрон ППЛ-Т:

1 — электрокапсюль ЭК-3; 2 — корпус; 3 — порошок ТПКМ-66К; 4 — пиротехнический заряд.

Технические характеристики пиропатрона ППЛ-Т приведены в таблице 7.18.

Таблица 7.18

Технические характеристики пиропатрона ППЛ-Т

Масса пиропатрона	23,5 г
Длина пиропатрона	39,4 мм
Наружный диаметр	13,9–16,0 мм
Создаваемое давление	90 МПа
Термостойкость	до +225°C

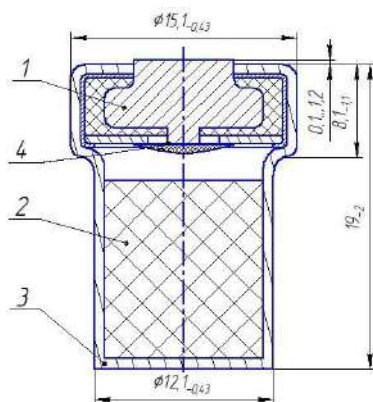


Рис. 7.127

Пиропатрон ППТ-230:

1 — электровоспламенитель с мостиком накаивания с составом Сж45П55 на клее БФ-4; 2 — состав СгСж45П55К2; 3 — гильза; 4 — мостик накаивания.

К классу пиропатронов воспламенительного действия относится и трубка воспламенительная ТВ-10, предназначенная для приведения в действие различных пиросистем в твердотопливном ракетном двигателе катапультного кресла (рис. 7.128, 7.129).



Рис. 7.128

Трубка воспламенительная ТВ-10

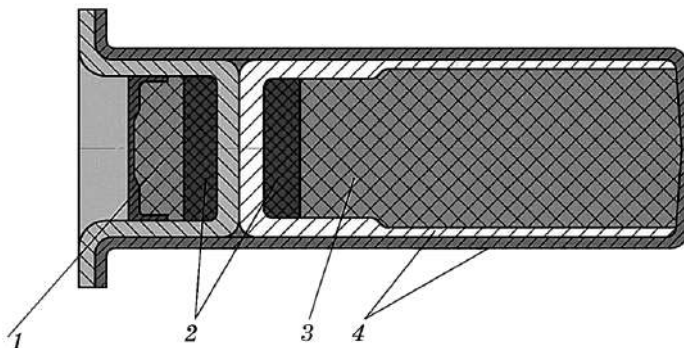


Рис. 7.129

Трубка воспламенительная ТВ-10:

1 — ударный состав; 2 — передаточные заряды; 3 — воспламенительный заряд; 4 — штампованные корпусные детали.

Технические характеристики трубки ТВ-10 приведены в таблице 7.19.

Таблица 7.19

Технические характеристики трубки воспламенительной ТВ-10

Масса трубки	4,9 г
Длина трубки	23 мм
Наружный диаметр	7 мм
Создаваемое давление	до 70 МПа
Термостойкость	от –60 до +60°С
Время срабатывания	не более 0,01 с

В рассматриваемой конструкции пироэнергодатчика мы впервые из рассмотренного курса сталкиваемся с таким эффектом, как передача взрывного (детонационного) импульса через «влияние», в данном случае — доньшка левой оболочки (левый передаточный заряд, который в данном случае носит название активного, возбуждает детонацию в правом «пассивном» заряде).

Теория передачи детонационного импульса через различные среды, в том числе через металлическую преграду, изложена в [75]. В данной работе указывается, что анализ многочисленных экспериментов позволил установить обобщающее соотношение, связывающее критическую толщину преграды (в нашем случае — толщину доньшка) δ_a с основными параметрами активного и пассивного зарядов и характеристиками материала преграды:

$$\delta_a = (\rho_{AC} D^2)^2 (d_{AC} - d_0) \left(1 - \left(1 - \frac{4}{9} \cdot \frac{H_{AC}}{d_{AC}} \right)^3 \right) K_1 K_2 \cdot 10^{-4},$$

где d_{AC} , H_{AC} , ρ_{AC} — диаметр, высота и плотность активного заряда соответственно; D (км/с) — его скорость детонации; K_1 — коэффициент, характеризующий демпфирующие свойства материала преграды (для стали $K_1 = 0,59$, для алюминия $K_1 = 1,11$ [75]); K_2 и d_0 — параметры, зависящие от ударно-волновой чувствительности пассивного заряда.

Значения параметров K_2 и d_0 для ряда отечественных и зарубежных взрывчатых веществ приведены в [75]. Указанные параметры отражают две основные характеристики ударно-волновой чувствительности гетерогенных взрывчатых веществ: способность к воспламенению очагов и продолжительность переходного процесса.

Список вопросов к главе 7

1. Различие КВ ударного и накольного действия.
2. Отличие КВ типа «Бердан» от КВ типа «Боксер».
3. Конструкции КВ для патронов к гладкоствольному оружию.
4. Отличие КВ от капсюльной втулки.
5. Капсюльные втулки для артиллерийских выстрелов среднего и крупного калибра.
6. Типы КВ электрического действия.

7. Типы крепления мостиков для КВ электрического действия.
8. Конструкции ЭВ шпального типа.
9. Устройство и назначение КВ пневматического действия.
10. Типовые схемы искровых электрических воспламенителей.
11. Способы борьбы с искровым пробоем.
12. Средства воспламенения специального назначения.
13. Классификация средств детонирования по принципу действия.
14. Конструктивная схема КД лучевого действия.
15. Отличие КД накольного действия от КД лучевого действия.
16. Различие КД и электродетонатора.
17. Конструкции ЭД без ИВВ.
18. Устройство военных и подрывных КД мгновенного, коротко-замедленного и замедленного действия.
19. Электродетонаторы для разрушения разрывных болтов.
20. Подрывные средства инициирования.
21. Конструкция ударно-волновой трубки типа Нонел.
22. Электродетонаторы со взрывающимися мостиками.
23. Принципиальная конструктивная схема кумулятивного перфоратора.
24. Схема электродетонатора с полупроводниковым мостиком.
25. Схема лазерного детонатора.
26. Схема электромеханического детонатора.
27. Причины преждевременного срабатывания электрических средств инициирования.
28. Устройство и назначение детонирующего шнура.
29. Устройство и назначение шнурового кумулятивного заряда.
30. Устройство и назначение детонирующих удлиненных зарядов типа 2ТСн.
31. Технологии изготовления ДУЗ.
32. Преимущества и недостатки УКЗ с «серповидным» сечением.
33. Устройство и назначение разрывных болтов.
34. Преимущества и недостатки разрывных болтов как средств разделения в ракетно-космической технике.
35. Устройство разрывного болта с обтюратором.
36. Принцип функционирования разрывного болта на основе эластичного взрывчатого вещества.
37. Устройство и назначение пиропатронов.
38. Принцип работы пироэнергодатчика для систем пожаротушения.
39. Конструкции пироэнергодатчика с эффектом передачи взрывного (детонационного) импульса через «влияние».

Список литературы к главе 7

1. *Бабкин, А. В.* Средства поражения и боеприпасы / А. В. Бабкин, В. А. Велданов, Е. Ф. Грязнов, Н. А. Имховик [и др.]. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. — 984 с.
2. *Бабкин, А. В.* Боеприпасы. Т. 2 / А. В. Бабкин, В. А. Велданов, Е. Ф. Грязнов, Н. А. Имховик [и др.]. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2016. — 552 с.
3. *Власенко, М. Е.* Средства воспламенения боеприпасной техники. — СПб. : Компьютербург, 2016. — 128 с.
4. *Джангирян, В. Г.* Производство капсулей-воспламенителей / В. Г. Джангирян, Д. В. Фадеев, В. Н. Агеев, В. С. Кругликов, А. В. Шабров. — Сергиев Посад : Весь Сергиев Посад, 2016. — 314 с.
5. *Бубнов, П. Ф.* Средства инициирования / П. Ф. Бубнов, И. П. Сухов. — М. : НКАП ОБОРОНГИЗ, 1945. — 163 с.
6. *Вандакуров, А. Н.* Капсоль-воспламенитель модифицированной конструкции для патронов к гладкоствольному оружию / А. Н. Вандакуров, Р. З. Гильманов, А. В. Гуськов, М. А. Кислин, К. Е. Милевский, В. А. Шальнев // Решетневские чтения: материалы XX Юбилейной международной науч.-практ. конференции, посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М. Ф. Решетнева (09–12 ноября 2016, г. Красноярск). Ч. 1. / под общ. ред. Ю. Ю. Логинова. — Красноярск : СГАУ, 2016. — С. 396–397.
7. *Карпов, П. П.* Средства инициирования. — М. : НКАП СССР ОБОРОНГИЗ, 1945. — 271 с.
8. *Каляженков, А. Н.* Взрывчатые вещества и пороха / А. Н. Каляженков, Д. П. Малыгин. — Челябинск : Издательский центр ЮУрГУ, 2014. — 140 с.
9. *Федоров, Г. В.* Перспективные конструкции малогабаритных электровоспламенителей // Роль А. Е. Переверзева в становлении и развитии снаряжательного производства. Труды научно-практической конференции. Санкт-Петербург 27–28 сентября 2001 г. — СПб. : СПбГТИ (ТУ), 2001. — С. 72–76.
10. *Рашковский, С. А.* Иницирование детонации высоковольтным разрядом в порошкообразных взрывчатых веществах с наноразмерными инертными добавками / С. А. Рашковский, Г. Г. Савенков // Журнал технической физики. — 2013. — Т. 83, вып. 4. — С. 47–58.
11. *Савенков, Г. Г.* Иницирование высоковольтным электрическим разрядом взрывчатых превращений в энергонасыщенных материалах с наноразмерными добавками / Г. Г. Савенков, С. А. Рашковский, В. А. Морозов, А. А. Лукин, И. А. Оськин, В. А. Брагин, А. В. Шамильянов // Журнал технической физики. — 2017. — Т. 87, вып. 9. — С. 1327–1335.
12. *Физика взрыва* / под ред. К. П. Станюковича. — М. : Наука, 1975. — 704 с.
13. *Прокофьев, В. Г.* Роль электродов в процессе искрового зажигания // Физика горения и взрыва. — 1994. — № 6. — С. 3–8.

14. *Захаров, Ю. А.* Исследование электрического пробоя и возбуждения детонации в азиды таллия и меди / Ю. А. Захаров, Ю. Н. Сухушин // Известия Томского политехнического ин-та. — 1970. — Т. 251. — С. 213–218.
15. *Сухушин, Ю. Н.* Исследование некоторых макроскопических закономерностей электрического пробоя азид свинца / Ю. Н. Сухушин, Ю. А. Захаров, Г. А. Раппопорт // Известия Томского политехнического ин-та. — 1970. — С. 219–229.
16. *Сканави, Г. И.* Физика диэлектриков (область сильных полей). — М. : ГИФМЛ, 1958. — 907 с.
17. *Савенков, Г. Г.* Иницирование высоковольтным электрическим разрядом взрывчатых превращений в энергонасыщенных материалах с наноразмерными добавками / Г. Г. Савенков, С. А. Рашковский, В. А. Морозов, А. А. Лукин, И. А. Оськин, В. А. Брагин, А. В. Шамильянов // ЖТФ. — 2017. — Т. 87, вып. 9. — С. 1327–1335
18. *Кошкин, Л. Н.* Комплексная автоматизация производства на базе роторных линий. — М. : Машиностроение, 1965. — 280 с.
19. *Демьяненко, Д. Б.* Принципы проектирования малых космических аппаратов / Д. Б. Демьяненко, А. С. Дудырев, В. В. Ефанов // Космические исследования. — 1994. — Т. 32, вып. 5. — С. 143–148.
20. *Дудырев, А. С.* Комплекс новых пиротехнических средств для обеспечения функционирования малых космических аппаратов / А. С. Дудырев, Д. Б. Демьяненко, В. В. Ефанов // Известия СПбГТИ (ТУ). — 2007. — № 1 (27). — С. 5–9.
21. *Андреев, В. В.* Теория горения и взрыва: высокоэнергетические материалы / В. В. Андреев, А. В. Гуськов, К. Е. Милевский, Е. Ю. Слесарева. — М. : Юрайт, 2017. — 323 с.
22. *Илюшин, М. А.* Лазерное иницирование светочувствительных энергетических материалов для систем пироавтоматики космических аппаратов / М. А. Илюшин, А. А. Котомин, С. А. Душенюк, В. В. Ефанов // Космонавтика и ракетостроение. Вестники НПО им. С. А. Лавочкина. — 2017. — № 1/35. — С. 43–52.
23. *Даниленко, В. В.* Взрыв: физика, техника, технология. — М. : Энергоатомиздат, 2010. — 784 с.
24. *Benson, D. A.* Semiconductor bridge: A plasma generator for the ignition of explosives / D. A. Benson, M. E. Larsen, A. M. Renlund, W. M. Troot, R. W. Bickes // Applied Physics. — 1987. — V.62, № 5. — P. 1622–1632.
25. *Ма, П.* Бесплазменное иницирование стифната свинца полупроводниковым мостиком / П. Ма, Линь Чжан, Лэй Чжан, Х. Чень // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 1. — С. 115–122.
26. *Лурье, А. И.* Электрическое взрывание зарядов. — М. : Недра, 1973. — 270 с.
27. *Кожевников, Е. А.* Конструкция электродетонатора повышенной безопасности / Е. А. Кожевников, А. А. Гидаспов, С. И. Постнов, В. А. Рекшинский, Е. В. Юргаев // Успехи в химии и химической технологии. — 2011. — Т. XXV, № 12 (128). — С. 18–21.

28. *Беляев, А. Ф.* Переход горения конденсированных систем во взрыв / А. Ф. Беляев, В. К. Боболев, А. И. Коротков, А. А. Сулимов, С. В. Чуйко. — М. : Наука, 1973. — 292 с.
29. Патент RU2315259, Российская Федерация, МПК F42 В3/12, F42 С19/12. Низковольтный электродетонатор на основе бризантного взрывчатого вещества / Р. М. Вахидов, Е. П. Кузнецов, А. С. Куражов, Т. Н. Исаков, В. Я. Базотов, А. Н. Анисимов, Р. И. Назмиев, Д. И. Хамидуллин; опубл. 20.11.2008.
30. *Агеев, М. В.* Исследования по созданию перспективных конструкций искровых электродетонаторов / М. В. Агеев, А. А. Павлов, Г. С. Сергеева // Роль А. Е. Переверзева в становлении и развитии снаряжательного производства. Труды научно-практической конференции. Санкт-Петербург 27–28 сентября 2001 г. — СПб. : СПбГТИ (ТУ), 2001. — С. 57–71.
31. Вспомогательные системы ракетно-космической техники / пер. с англ., под ред. И. В. Тишунина. — М. : Мир, 1970. — 400 с.
32. *Брагин, В. А.* Влияние металлических нанопорошков на чувствительность взрывчатых веществ к высоковольтному электрическому разряду. Фрактально-перколяционный подход / В. А. Брагин, С. А. Душенков, В. Г. Куликов, Г. Г. Савенков, Г. В. Семашкин // Химическая физика. — 2012. — Т. 31, № 5. — С. 57–64.
33. *Рашковский, С. А.* Иницирование детонации высоковольтным разрядом в порошкообразных взрывчатых веществах с наноразмерными инертными добавками / С. А. Рашковский, Г. Г. Савенков // ЖТФ. — 2013. — Т. 83, вып. 4. — С. 47–58.
34. *Лукиянчиков, Л. А.* Системы иницирования на вторичных взрывчатых веществах // Прикладная механика и техническая физика. — 2000. — Т. 41, № 5. — С. 48–61.
35. *Граевский, М. М.* Справочник по электрическому взрыванию зарядов ВВ. — М. : Рандеву-АМ, 2000. — 448 с.
36. *Benson, D. A.* Semiconductor bridge: A plasma generator for the ignition of explosives / D. A. Benson, M. E. Larsen, A. M. Renlund, W. M. Troot, R. W. Bickes // Applied Physics. — 1987. — V. 62, № 5. — P. 1622–1632.
37. *Ма, П.* Бесплазменное иницирование стифната свинца полупроводниковым мостиком / П. Ма, Чжан Линь, Ш. Чжу, Х. Чень // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 1. — С. 115–122.
38. *Го, С.-Ж.* Иницирующая способность полупроводникового мостика после действия электростатических разрядов / С.-Ж. Го, Л. Чжан, Ш.-Г. Чжу, Я. Ли, П. Ма // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 2. — С. 119–126.
39. *Лаптев, Н. И.* Иницирование лазерной оптоволоконной системой горения и детонации высокоэнергетических веществ / Н. И. Лаптев, В. И. Мордасов, В. В. Пойлов, Н. А. Сазонникова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. — 2009. — Т. 11, № 5 (2). — С. 404–407.
40. *Илюшин, М. А.* Светочувствительные энергонасыщенные комплексы и их лазерное иницирование / М. А. Илюшин, И. В. Целинский, А. В. Смирнов, И. В. Бачурина // Известия СПбГТИ (ТУ). — 2010. — № 9 (35). — С. 44–50.

41. *Илюшин, М. А.* Оценка перспективности применения лазерных систем инициирования при перфорировании скважин / М. А. Илюшин, А. В. Смирнов, А. В. Судариков, И. В. Целинский // XIV Царскосельские чтения «Профессиональное образование: социально-культурные аспекты» материалы международной научной конференции 20–21 апреля 2010 г. — СПб., 2010. — Т. 2. — С. 325–329
42. *Majumdar, J. D.* Laser material processing / J. D. Majumdar, I. Manna // International Materials Reviews. — 2011. — V. 56. — P. 341–388.
43. *Dabtoe, N. B.* Laser Fabrication and Machining of Materials. Chapter 2. Laser Materials Interaction / N. B. Dabtoe, S. P. Harimkar // Springer Science + Business Media, LLC. — 2008. — P. 34–65.
44. *Таржанов, В. И.* Предвзрывные явления при быстром инициировании бризантных взрывчатых веществ: обзор // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 6. — С. 3–11.
45. *Алукер, Э. Д.* Лазерное инициирование ТЭНа в режиме резонансного фотоинициирования / Э. Д. Алукер, Н. Л. Алукер, А. Г. Кречетов, А. Ю. Митрофанов, Д. Р. Нурмухаметов, В. Н. Швайко // Химическая физика. — 2011. — Т. 30, № 1. — С. 48–55.
46. *Лисицын, В. М.* Влияние длины волны лазерного излучения на энергетический порог инициирования азидов тяжелых металлов / В. М. Лисицын, В. П. Ципилев, Ж. Дамам, Д. Малис // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 5. — С. 106–115.
47. *Зегря, Г. Г.* Лазерное инициирование энергонасыщенных композитов на основе нанопористого кремния / Г. Г. Зегря, Г. Г. Савенков, А. Г. Зегря, В. А. Брагин, И. А. Оськин, У. М. Побережная // ЖТФ. — 2020. — Т. 90, вып. 10. — С. 1708–1714.
48. *Антонов, В. С.* Лазерная резонансная фотоионизационная спектроскопия молекул / В. С. Антонов, В. С. Летохов, А. Н. Шибанов // Успехи физических наук. — 1984. — Т. 142, вып. 2. — С. 177–217.
49. *Алукер, Э. Д.* Лазерное инициирование тетранитрата пентаэритрита со светорассеивающими добавками / Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров, А. Г. Кречетов, А. Ю. Митрофанов [и др.] // Письма в ЖТФ. — 2010. — Т. 36, вып. 6. — С. 80–85.
50. *Луховицкий, Б. И.* Автореферат диссертации на соискание научной степени кандидата физико-математических наук. — М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2011. — 26 с.
51. *Алукер, Э. Д.* Лазерное инициирование ТЭНа: режим резонансного фотоинициирования / Э. Д. Алукер, А. Г. Кречетов, А. Ю. Митрофанов // Вестник КемГУ. — 2013. — Т. 3, № 3 (55). — С. 54–60.
52. *Fang, Xiao* Laser Ignition of an Optically Sensitised Secondary Explosive by a Diode Laser / Xiao Fang, R. Ahmad Sheikh // Central European Journal of Energetic Materials. — 2016. — V. 13, № 1. — P. 103–115.
53. *Kennedy, J. E.* Mechanisms of exploding bridgewire and direct laser initiation of low density PETN / J. E. Kennedy, K. A. Thomas, J. W. Early, C. S. Lester

[et al.] // Proceeding of the 29th International Pyrotechnics Seminar, IPSUSA Inc. — July 2002. — P. 781–785.

54. *Cooper Paul, W.* Explosives Engineering. — N. Y.: Wiley-VCH, 1996. — 460 p.

55. *Новиков, С. А.* Полезные взрывы. — Саров : РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2000. — 293 с.

56. Патент RU2091697, Российская Федерация, МПК F42 D3/00, F42 B1/02. Способ взрывной резки и линейный кумулятивный заряд для его осуществления / А. С. Еременко, С. А. Новиков, В. Н. Лобанов, С. В. Прохоров; опубликовано 27.09.1997.

57. Физика взрыва. Т.2 / под ред. Л. П. Орленко. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 656 с.

58. *Ефанов, В. В.* Устройства и системы пироавтоматики летательных аппаратов на основе линейных кумулятивных зарядов / В. В. Ефанов, Е. Н. Кузин, В. Н. Тимофеев, В. П. Чельшев // Полет. — 2003. — № 10. — С. 42–49.

59. ОАО «НПП “Краснознаменец”». Первое капсульное предприятие России. 170 лет: создание становление, деятельность / под общ. ред. В. И. Вареницы. — СПб. : Компьютербург, 2013. — 336 с.

60. *Шушко, Л. А.* Исследование метания металлической полосы скользящей детонационной волной / Л. А. Шушко, Б. И. Шехтер, С. Л. Крыськов // Физика горения и взрыва. — 1975. — № 2. — С. 264–274.

61. *Шехтер, Б. И.* Исследование процесса обжата облицовки удлиненного кумулятивного заряда и формирования элементов кумулятивного ножа / Б. И. Шехтер, Л. А. Шушко, С. Л. Крыськов // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 2. — С. 244–254.

62. *Петушков, В. Г.* Применение взрыва в сварочной технике. — Киев : Наукова Думка, 2005. — 755 с.

63. *Колпаков, В. И.* Численное моделирование функционирования удлиненного кумулятивного заряда по железобетонной преграде / В. И. Колпаков, Г. Г. Савенков, А. С. Мазур, К. А. Рудометкин // ЖТФ. — 2015. — Т. 85, вып. 1. — С. 3–9.

64. *Ефанов, В. В.* Создание систем разделения современных и перспективных летательных аппаратов / В. В. Ефанов, В. Н. Тимофеев // Актуальные вопросы ракетостроения. — СПб. : БГТУ «Военмех», 2003. — С. 101–108.

65. *Ефанов, В. В.* Пиромеханические и взрывные системы разделения автоматических летательных аппаратов / В. В. Ефанов, А. А. Моишеев, К. М. Пичхадзе, В. Н. Тимофеев, В. И. Загарских, Е. Н. Кузин // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Серия «Машиностроение». Специальный выпуск «Теория и практика современного ракетостроения». — 2004. — С. 114–123.

66. *Горный, В. И.* Выбор критерия экспериментальной оценки инициирующей способности электродетонатора при возбуждении детонации детонирующего удлиненного заряда / В. И. Горный, А. С. Даниэльбек, В. Л. Копнов, А. С. Мазур, А. А. Моишеев, В. К. Попов // Актуальные вопросы проектирова-

ния космических систем и комплексов. Сборник научных трудов. Вып. 6. — М. : Блок-Информ-Экспресс, 2005. — С. 113–118.

67. *Ладов, С. В.* Расчет действия удлиненных кумулятивных зарядов / С. В. Ладов, В. И. Колпаков, С. В. Федоров. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2019. — 46 с.

68. *Лантев, В. И.* Об использовании модели вязкой жидкости для описания высокоскоростных струйных течений металлов / В. И. Лаптев, М. В. Рубцов, Ю. А. Тришин // ФГВ. — 1984. — Т. 20, № 1. — С. 80–86.

69. *Колпаков, В. И.* Расчет формирования кумулятивного ножа удлиненного заряда с кумулятивной выемкой / В. И. Колпаков, С. В. Ладов, С. В. Федоров // Оборонная техника. — 1995. — № 1. — С. 24–29.

70. *Копнов, В. Л.* Вопросы проектирования и обеспечения надежности систем разделения на основе удлиненных кумулятивных зарядов / В. Л. Копнов, Г. Г. Савенков // Актуальные вопросы проектирования космических систем и комплексов. Сборник научных трудов. Вып. 6. — М. : Блок-Информ-Экспресс, 2005. — С. 200–210.

71. *Горовцов, В. В.* Разработка безосколочных разрывных болтов и детонационных замков систем разделения КА / В. В. Горовцов, В. В. Ефанов, С. А. Душенков, А. А. Котомин, А. А. Моисеев // Сборник научных трудов НПО им. С. А. Лавочкина. Вып. 2. — М. : Блок-Информ-Экспресс, 2000. — С. 144–147.

72. *Котомин, А. А.* Создание неразрушаемых систем разделения на основе нового вида взрывчатых материалов и опыт их применения в космических аппаратах / А. А. Котомин, В. В. Ефанов, С. А. Душенков, В. В. Горовцов // Актуальные вопросы ракетостроения. — СПб. : БГТУ «Военмех», 2003. — С. 94–100.

73. Патент RU192 056 U1, Российская Федерация, МПК F42В 3/00 (2006.01). Пирознергодатчик / Е. В. Пичужкина, Ю. А. Мазнина, М. В. Мелентьев, А. В. Тимошин, Н. А. Степанова; опубликовано 02.09.2019.

74. *Bartuch, H.* Silicon initiator, from the idea to functional tests / H. Bartuch, D. Clément, D. Kovalev, H. Laucht // 35th international annual conference of ICT. — Karlsruhe, 29 June — 2 July 2004. — Conf. Paper.

75. Физика взрыва. Т. 1. / под ред. Л. П. Орленко. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 832 с.

ГЛАВА 8. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ СРЕДСТВ ИНИЦИИРОВАНИЯ

Испытания средств инициирования — важнейшая составляющая и завершающая фаза проектирования и изготовления того или иного вида конструкции изделия. Все изготовленные и скомплектованные заводские партии изделий предъявляют ОТК и ПЗ (если СИ военного назначения) или только ОТК (если СИ гражданского назначения) на проверку и испытания (приемо-сдаточные испытания) на соответствие их качества нормативно-техническим показателям, установленным техническими условиями (ТУ) или соответствующим ГОСТом.

Объем выборки тарных мест для приемо-сдаточных испытаний различен для разных средств инициирования и также определяется соответствующими нормативными документами.

При приемке сначала визуально осматривают внешний вид и состояние наружной тары, соответствие и качество маркировки. Затем у вскрытых ящиков проверяют состояние внутренней упаковки, правильность укладки, количество и комплектность вложений, включая инструкцию по применению средств инициирования, осматривают изделия и сличают соответствие их внешнего вида эталонному образцу [1].

При осмотре необходимо проверять на внутренней и наружной поверхностях стенок гильзы отсутствие пыли ВВ, окислов металлов, загрязнений, поместностей и трещин, сколов и высыпания взрывчатых веществ. Диаметр и нецилиндричность гильз проверяют через проходное кольцо.

Качество резьбы контролируют калибром необходимого типоразмера.

Контроль материалов проводят по данным сертификатов или паспортов, а также по заключениям ОТК предприятия-изготовителя на основании лабораторных анализов.

Контроль качества прессования и засыпки ВВ, прессованных шашек проводят в процессе изготовления согласно требованиям технологического процесса путем сопоставления фактических показателей с требуемыми. При поступлении ВВ в увлажненном виде оно подлежит сушке до содержания влаги, соответствующего норме.

Величину массы навески ВВ для каждой составной части изделия контролируют в процессе изготовления на весах, погрешность измерения которых должна быть ниже допустимого отклонения массы, предусмотренного нормативной документацией (НД).

Наряду со 100%-ными приемо-сдаточными испытаниями каждая 10-я партия СИ может подвергаться периодическим испытаниям в процессе производства.

После прохождения приема сдаточных испытаний отдельные партии средств инициирования могут быть подвергнуты типовым испытаниям. Их объем и программа согласовываются между разработчиком, изготовителем и (при необходимости) с основным потребителем СИ. Такие испытания прово-

дятся в случае внесения изменений в конструкцию изделия или технологию его изготовления в процессе серийного производства, которые могут повлиять на тактико-технические характеристики изделия или его эксплуатацию с целью оценки эффективности и целесообразности внесенных изменений.

Все методы и виды испытаний для каждого типа изделий излагаются в технических условиях на них и в других нормативных документах.

8.1. Испытания СИ неэлектрического действия

Испытания СИ на механическую прочность и устойчивость к тряске.

Проверку механической прочности и устойчивости к тряске, которой они подвергаются при погрузочно-разгрузочных работах и транспортировке, как правило, совмещают и проводят либо на стенде ударной тряски (СУТ), либо на стенде имитации транспортировки (СИТ) [2].

Существуют следующие режимы испытаний:

— СУТ (ГОСТ 1564-69 «Прибор для испытания боеприпасов тряской. Технические условия»), высота падения доски — 60 см при 60 ударах в минуту (для средств воспламенения) и высота падения доски 15 см при 60 ударах в минуту (для средств детонирования). Изделия размещаются, как правило, в упаковке, предназначенной для транспортирования;

— СИТ (ОСТ В84-1855-86), чаще используется режим № 4 (для средств воспламенения). Изделия размещаются на стенде аналогично СУТ.

Время испытаний регламентируется ТУ на изделия.

Испытания на виброустойчивость.

Испытания на виброустойчивость охватывают широкий диапазон по частоте и амплитуде воздействия, имитируют различные условия эксплуатации средств инициирования в объектах военной техники вплоть до космоса. В процессе испытаний оценивается устойчивость элементов конструкции к разрушающему воздействию вибронагрузок с частотой от 5 Гц до тысяч Гц и амплитудой нагрузок от единиц до сотен g (ускорение свободного падения). Важный аспект вибрационного воздействия — вхождение конструкции в резонанс, когда нагрузка может возрасти на несколько порядков. Следует отметить, что конструкции СИ имеют большой запас устойчивости к вибронагрузкам, так как их собственная частота, как правило, превышает 100 кГц. В связи с этим отрицательные результаты испытаний на вибростойкость средств инициирования встречаются крайне редко и связаны обычно с погрешностями при креплении пакета или специальной сборки (приспособления) с изделиями к вибростенду [2].

Стойкость к ударным нагрузкам.

Испытания проводятся на ударных стендах в специальных сборках. Оценивается стойкость средств инициирования к ударным нагрузкам различной амплитуды от единиц до сотен g при одиночных и многократных ударах. Важным параметром здесь является время воздействия ударной нагрузки, иными

словами, время торможения, при котором конструкция испытывает наибольшие нагрузки.

Климатические испытания.

Климатические испытания — один из методов проверки устойчивости СИ к воздействию внешних факторов, в том числе космического и межпланетного пространства. Неблагоприятные условия среды могут привести к отказу СИ, критическому состоянию их конструкций и риску их разрушения, нарушению целостности защитных покрытий, потере внешнего вида и интенсификации коррозионных процессов.

Этот вид испытаний предусматривает воздействие на изделия в стендовых условиях эксплуатационных температур (± 40 °C; ± 50 °C и т. д.), повышенной температуры, например кинетического нагрева, пониженной температуры вплоть до глубокого холода (-190 °C), вакуума, относительной влажности, намачивания водой и т. д.

Для испытаний используется специальное оборудование: камеры тепла и влаги, морозильные и вакуумные установки, анклавы (для погружения изделий в воду на определенную глубину), камеры росы и тумана и др. Климатическими воздействиями имитируется и долговременное хранение, которое называется ускоренными климатическими испытаниями (УКИ). После климатических воздействий средства воспламенения подвергаются огневым испытаниям на безотказность действия, в том числе с измерением заданных конструкторской документацией характеристик.

Для большой объективности огневые испытания предусматривается, как правило, производить после изъятия СИ из климатических камер с задержкой не более 3 минут.

Таким образом, критерием оценки стойкости изделий к климатическим воздействиям является сохранение или обеспечение ими заданных тактико-технических характеристик.

Для проведения УКИ разрабатывается специальная программа, которая призвана воспроизводить различные климатические зоны эксплуатации изделий. Климатические циклы, называемые тепловыми ударами, и их количество основываются на энергии активации наиболее слабого компонента конструкции, как правило, это ИВВ. Предполагается, что при достижении этим компонентом заданной энергии активации он начнет видоизменяться (девальвироваться), оказывая влияние на характеристики СИ. Для проведения климатических испытаний и УКИ существует нормативная документация, которой должен руководствоваться разработчик средств инициирования.

8.2. Испытания СИ электрического действия

Измерение сопротивления электрической цепи.

Измерение производится стандартным омметром, однако с соблюдением двух неперемных условий:

- подбора диапазона и погрешности измерений;
- измерительный ток не должен превышать 50 мА, а в ряде случаев и меньше. Для его ограничения омметр подключают к внешним источникам питания через добавочное сопротивление.

Определение сопротивления изоляции.

Измерение производится между выводными проводниками электрической цепи и корпусом изделия специальными омметрами с выходным напряжением 100 и 200 В. К этому же виду проверки можно отнести и испытания на прочность изоляции пробойным напряжением 500 В с выдержкой до 5 минут. Отметим, что, например, сопротивление изоляции двухпроводных электрических СВ составляет, как правило, 20 МОм.

Испытания на безопасный ток.

Изделия, прошедшие проверку электрического сопротивления, подвергаются испытанию на безопасный ток.

Испытание основано на пропускании тока определенной величины через мостик накаливания с выдержкой 5 мин (возможно и другое время). Для этого изделие устанавливается в специальную сборку и подключается к электрической схеме (рис. 8.1), позволяющей вначале измерить омметром электрическое сопротивление мостика накаливания. Затем на эквиваленте устанавливается это сопротивление с помощью реостата и нужный ток, контролируемый амперметром, подается на этот эквивалент с помощью переменного резистора. С помощью переключателя ток подается непосредственно на мостик накаливания и выдерживается установленное время. К этому же типу испытаний относится и оценка тока несрабатывания, при этом варьируется только амплитуда нагрузки и время выдержки.

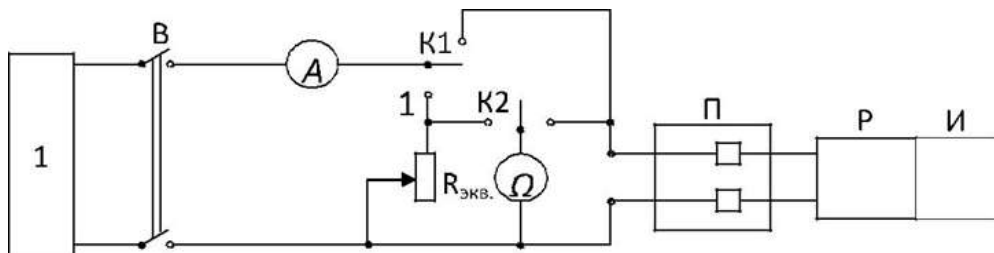


Рис. 8.1

Принципиальная схема установки для испытания на безопасный ток:

1 — источник постоянного тока (ИПТ); А — амперметр; Ω — омметр; $R_{экв}$ — реостат или магазин сопротивлений; П — контактирующее устройство; РС4 — разъем РС4; И — испытуемое изделие; 1, К2 — переключатели; В — выключатель.

Испытания на безопасный импульс тока и импульс воспламенения.

Для электродетонаторов промышленного назначения и ЭД-8А на установке (рис. 8.2) проводят испытания на безопасный импульс тока и импульс воспламенения. Источником энергии в испытательной установке служит конденсатор емкостью 25 мкФ, напряжением 31 В, заряженный через цепь с суммарным разрядным сопротивлением 20 Ом [1, 2].

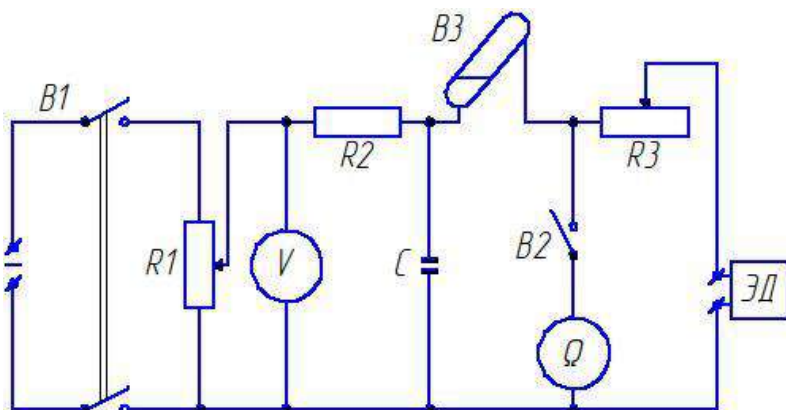


Рис. 8.2

Электрическая схема установки для испытания на безопасный импульс тока:

$B1$ и $B2$ — выключатели; $B3$ — контакт ртутный качающийся; $R1$ — сопротивление регулируемое проволоочное $\geq 1\text{--}3$ кОм; $R2$ — сопротивление не проволоочное $\geq 10\text{--}30$ кОм, $\geq 1\text{Вт}$; $R3$ — сопротивление регулируемое проволоочное ≥ 20 Ом; V — вольтметр не ниже класса 1; C — конденсатор, $C = (25 \pm 10)$ мкФ; $U_{\text{раб}} = 250$ В; Ω — омметр не ниже класса 1.

Двадцать штук ЭД вкладывают в защитные стальные стаканы, затем по одному подсоединяют к клеммам прибора и замыкают выключателем $B2$, а выключателем $B1$ подключают питание. Затем сопротивлением $R1$ устанавливают по вольтметру напряжение 31 В, что соответствует безопасному импульсу тока, равного $0,6 \text{ мс} \cdot \text{А}^2$, а конденсатор C заряжают через зарядное сопротивление $R2$, после чего разряжают его через сопротивление $R3$.

При несрабатывании ЭД испытания повторяют, увеличивая каждый раз напряжение на 5 В до тех пор, пока не произойдет воспламенение. Импульс воспламенения вычисляют по формуле

$$K_B = \frac{U_2 C}{2R_p} \cdot 10^{-3}, \quad (8.1)$$

где U_2 — напряжение, при котором ЭД сработал, В; C — емкость конденсатора, мкФ; R_p — сопротивление разрядной цепи, Ом.

Устойчивость к статическому электричеству.

На электрические цепи СИ подается разряд, имитирующий воздействие статического электричества на человека. Согласно установленным отечественным и зарубежным нормам, на человеке может накапливаться заряд статического электричества напряжением до 25 000 В. Электрическая емкость человека оценивается в 200 пФ, а сопротивление — 500 Ом.

Изделие подключается к электрической схеме (рис. 8.3), где предусмотрена зарядка конденсатора необходимой емкости от источника высокого напряжения, который затем с помощью переключателя разряжается на электрические цепи СИ.

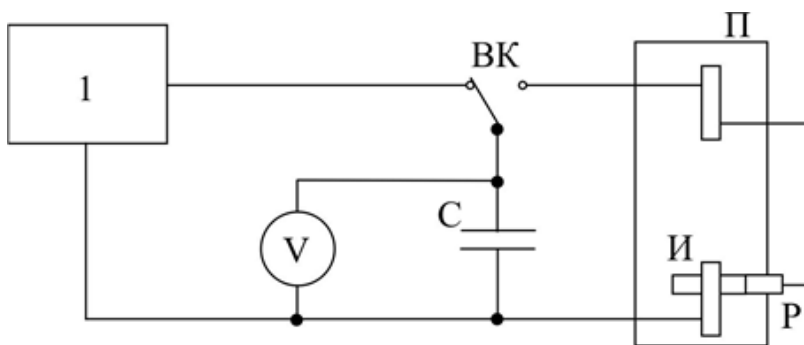


Рис. 8.3

Схема испытания на воздействие статического электричества:

I — источник высокого напряжения (ИВН); *V* — киловольтметр; *C* — конденсатор; *П* — контактирующее устройство; *P* — разъем РС4; *И* — испытуемое устройство (изделие); *ВК* — высоковольтный коммутатор.

Методика испытаний предусматривает два вида воздействия статического электричества:

- непосредственно через выводные провода на мостик накаливания с подсоединенным к нему дополнительным сопротивлением 500 Ом;
- на закороченные выводные провода и корпус изделия для двухпроводных СИ.

Наиболее опасным является воздействие статического электричества не на мостик накаливания, а на промежуток между корпусом и выводными проводами. Мостик накаливания, если он не тоньше 16 мкм, не успевает нагреться за время разряда статического электричества, равного произведению сопротивления в омах на емкость конденсатора в фарадах ($R \cdot C$), которое составляет десятые доли микросекунды. Но этого времени бывает достаточно для проскока искры по изоляции между корпусом и закороченной токоведущей цепью. Проскок искры неизбежно ведет к срабатыванию ИВВ изделия [3].

Копровые испытания средств воспламенения ударного действия.

Таким испытаниям подвергаются практически все капсюли-воспламенители как для стрелковых патронов, так и специального назначения, а также артиллерийские капсюльные втулки. Суть испытаний заключается в оценке безотказности действия от энергии падающего груза. Масса груза и высота его падения устанавливаются в технических условиях на конструкцию изделия. Методика испытаний предусматривает установку СВ в специальную сборку, в которой размещен боек с определенной конструкцией (геометрией) рабочей части. Груз, движущийся по направляющим ударного копра, падает на боек, который внедряется (деформирует) в доньшко СВ. Энергия удара определяется произведением массы груза на высоту падения, свободный ход и геометрия бойка призваны имитировать работу ударно-спускового механизма (УСМ) стрелкового или артиллерийского оружия [3].

Копровыми испытаниями оценивается и уровень безопасности средств воспламенения от случайного или инерционного воздействия УСМ. Принято считать нижнюю высоту падения груза определенной массы, при которой обеспечивается 100-процентное несрабатывание СВ (также как и при определении чувствительности ИВВ к удару), *нижним пределом* — по безотказности действия, а верхнюю высоту падения того же груза, при которой происходит 100% срабатывания, — *верхним пределом* по безопасности.

Наиболее информативно-объективным показателем работы СВ ударного действия является кривая чувствительности (рис. 8.4), где по оси ординат устанавливается процент срабатываний, а по оси абсцисс — высота падения груза постоянной массы. Обычно для графического построения выбираются 5–7 точек.

При отработке конструкций СВ и на 10 серийных партиях преимущественно для капсюлей-воспламенителей путем обработки статистических данных строятся две граничные кривые чувствительности.

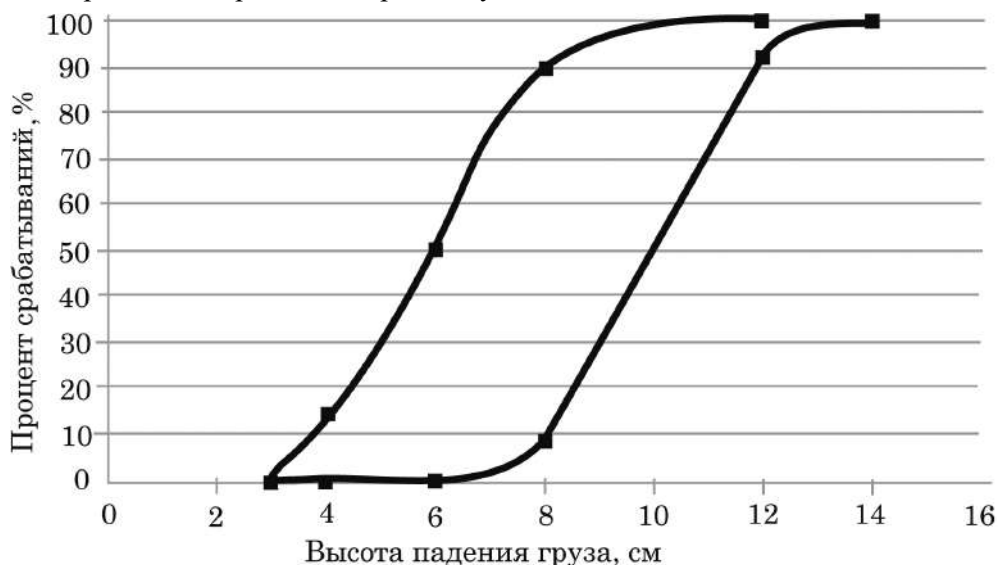


Рис. 8.4

Граничные кривые чувствительности СВ

Испытуемая партия или оцениваемый опытный образец конкретного капсюля-воспламенителя своей кривой чувствительности должен вписываться в область между двумя граничными кривыми. Выход за левую границу означает повышенную чувствительность, выход за правую границу — пониженную чувствительность к ударному импульсу.

Испытания на время срабатывания СИ.

Рассмотрим такие испытания на примере средств воспламенения. Данный параметр (время срабатывания) означает время задержки работы СИ и определяется от момента подачи тока (напряжения) в рабочую цепь до выхода продуктов срабатывания за срез дульца испытуемого изделия. Принципиальная

схема установки для испытания на определение времени срабатывания изображена на рисунке 8.5. Аналогичным образом измеряется и время срабатывания СВ ударного действия, но за начало отсчета временного интервала принимается момент касания бойком при воздействии стреляющего механизма или падающего груза копра донышка капсюльной втулки.

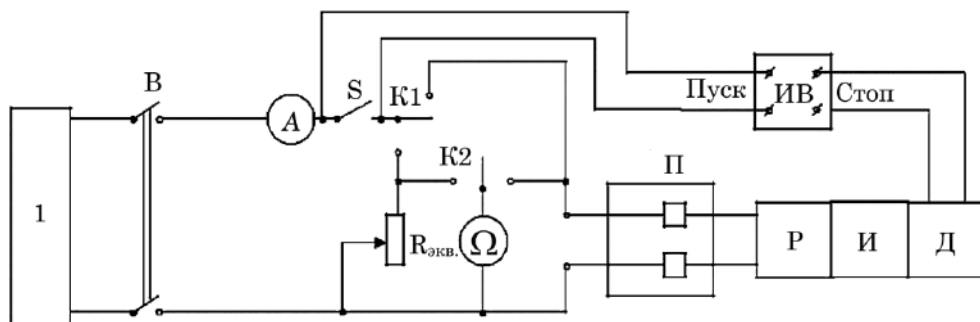


Рис. 8.5

Принципиальная схема установки для испытания на определение времени срабатывания:

I — источник постоянного тока (ИПТ); A — амперметр; Ω — омметр; $R_{\text{экв}}$ — реостат или магазин сопротивлений; S — кнопка подрыва; Π — контактирующее устройство; P — разъем соединительный; $И$ — испытуемое изделие; $K1$, $K2$ — переключатели; B — выключатель; $ИВ$ — измеритель времени; $Д$ — датчик срабатывания изделия.

Время срабатывания позволяет оценить правильность работы огневой цепочки СИ и наличие в ней всех элементов конструкции. Однако полной оценки работы СИ этот параметр дать не может, даже если время срабатывания и будет укладываться в заданные требования.

Испытания по определению импульса давления средств воспламенения в замкнутом объеме с временными характеристиками [3].

Измеренное в замкнутом объеме давление во времени $P(t)$ является наиболее информативным параметром, интегрально характеризующим СВ.

Этими испытаниями одномоментно оцениваются:

- время работы огневой цепочки (время срабатывания) — t_1 ;
- скорость горения (взрывчатого превращения) основного заряда — V_2 ;
- мощность или эффективность действия СВ — амплитуда — P_{max} ;
- форма теплового потока продуктов горения СВ.

Методика измерения импульсного давления позволяет производить объективную сравнительную оценку различных образцов и партий СВ, а также служит в качестве арбитражной при изучении возникающих аномалий при эксплуатации в составе объекта. Иногда такая методика является единственным инструментом для выявления причины нештатной работы боеприпаса, в котором задействованы сразу несколько элементов конструкции (порох, гильза, передаточный заряд, корпусные детали, исполнительные механизмы и т. д.). Автономная характеристика СВ по импульсу давления в большинстве случаев позволяет снять обвинение в нештатной работе с СВ.

Структурная схема испытания СВ приведена на рисунке 8.6.

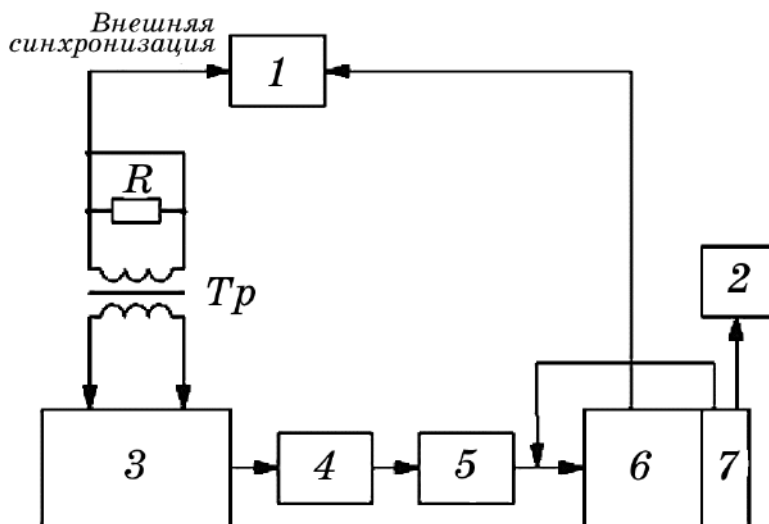


Рис. 8.6

Структурная схема испытания на определение давления продуктов срабатывания изделия и временных параметров:

1 — осциллограф электронный запоминающий; 2 — вольтметр; 3 — схема испытаний изделия; 4 — приспособление для испытаний изделия; 5 — датчик давления пьезоэлектрический; 6 — усилитель зарядов; 7 — калибратор; R — резистор постоянный любого типа сопротивлением $200 \text{ Ом} \pm 10\%$, мощностью не менее 1 Вт; T_p — трансформатор токовый импульсный.

Суть методики измерения импульса давления в замкнутом объеме заключается в следующем. В манометрическую бомбу определенного объема, который подбирается из условий эксплуатации, размещается и герметизируется испытуемое СВ и датчик давления, преимущественно пьезокварцевый, как обладающий высокой частотной характеристикой и стабильностью измерений. Датчик давления подключается к усилителю сигналов, который, в свою очередь, соединяется с регистратором в виде электронного осциллографа.

Следует отметить, что датчик давления предварительно тарируется на грузопоршневом манометре нагружением гидравлическим давлением в измеряемом диапазоне. Тарировочная кривая регистрируется осциллографом. При срабатывании СВ в манометрической бомбе пьезокварцевый преобразователь давления (датчик) преобразует возникающее давление в электрический сигнал, который через усилитель записывается на осциллографе в виде осциллограммы $P(t)$. С помощью тарировочной кривой и временной сетки осциллографа измеряются параметры импульса давления: P_{\max} , t_1 , V_2 .

Испытания по оценке воспламеняющей способности средств воспламенения.

Если к СВ не предъявляются жесткие требования по временным параметрам процесса зажигания, то оценивается воспламеняющая способность СВ. Суть испытания заключается в следующем: зажигаемое вещество, заданное ТЗ (чаще всего это ДРП), в определенной оболочке (миткаль и др.) размещается в специальной сборке, где на определенном расстоянии от него устанавливается испы-

туемое СВ. Результат испытаний оценивается визуально на полноту сгорания зажигаемого вещества.

Полигонные испытания средств воспламенения.

Этим видам испытаний подвергаются СВ боеприпасов малокалиберной, средней и тяжелой артиллерии, если не считать отстрел из стрелкового оружия капсюлей-воспламенителей на правильность функционирования в составе патронов согласно ГОСТ В 23241-91. Испытание капсюльных втулок СВ на полигоне осуществляется стрельбой из артиллерийских орудий в составе конкретного боеприпаса. Цель испытаний — оценить СВ на:

- прочность конструкции при воздействии давления выстрела;
- обтюрирующую способность (не должна пропускать пороховые газы в сторону затвора пушки);
- обеспечение баллистических характеристик;
- безотказность действия от ударно-спускового механизма артиллерийской системы с определенными параметрами (сила боевой пружины, конфигурация и выход бойка за зеркало затвора);
- инерционную стойкость при досылочных перегрузках.

Полигонным испытаниям СВ подвергается периодически, как правило, одна из пяти или десяти партий серийных изделий или один раз в год.

Метод испытаний строго регламентируется ТУ на СВ: калибр и вид арт-системы, давление выстрела, параметры УСМ, температурные воздействия.

Список вопросов к главе 8

1. Что подвергается визуальному контролю при приемке партий изделий СИ?
2. Как контролируется качество прессования и засыпки ВВ в изделиях СИ?
3. Дать определения периодических и типовых испытаний изделий.
4. На каких устройствах проводятся испытания СИ на механическую прочность и устойчивость к тряске?
5. Метод проверки устойчивости СИ к воздействию внешних факторов окружающей среды.
6. Принципиальная схема установки для испытаний на безопасный ток.
7. Как определяется устойчивость СИ к статическому электричеству?
8. Какие СИ подвергаются копровым испытаниям?
9. Как оценивается уровень безопасности средств воспламенения от случайного или инерционного воздействия ударно-спускового механизма?
10. Наиболее информативный параметр, интегрально характеризующий средство воспламенение.
11. Что позволяет косвенно оценить правильность работы огневой цепи СИ?
12. Какие виды СИ подвергаются полигонным испытаниям?

Список литературы к главе 8

1. *Щукин, Ю. Г.* Средства инициирования промышленных взрывчатых веществ / Ю. Г. Щукин, Г. Г. Лютиков, З. Г. Поздняков. — М. : Недра, 1996. — 156 с.
2. ГОСТ 9089-75. Электродетонаторы мгновенного действия. Технические условия.
3. *Власенко, М. Е.* Средства воспламенения боеприпасной техники. — СПб. : Компьютербург, 2016. — 128 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На современном этапе развития военной техники, оружия в целом и боеприпасов в частности, все большее значение приобретает создание высокоточного оружия с точки зрения поражения вероятного противника и одновременно безопасного с точки зрения его эксплуатации и применения.

Немаловажную роль в создаваемых конструкциях новых боеприпасов играют различные средства инициирования, которые создают начальные рабочие импульсы, обеспечивающие функционирование БП. От того, насколько успешны и точны будут эти импульсы, настолько успешным будет выполнение боевой задачи, стоящей перед боеприпасом. В свою очередь, выполнение функционального назначения средств инициирования зависит от правильного выбора и применения инициирующих взрывчатых веществ, которые все еще остаются чрезвычайно опасными в применении и производстве, в том числе и вследствие своих химически опасных свойств. Поэтому постоянно возрастает потребность в разработке новых энергонасыщенных материалов для средств инициирования.

В издании авторы уделили большое внимание как новым экологически чистым («зеленым») ИВВ, так и новым перспективным средствам инициирования без инициирующих взрывчатых веществ. Несмотря на то, что учебник или учебное пособие является, как правило, обобщением известных литературных данных, тем не менее некоторые вопросы, изложенные авторами, могут оказаться новыми даже для специалистов.

Авторы сознательно расширили перечень вопросов, связанных с разработкой новых инициирующих взрывчатых веществ и примеров конструктивного решения некоторых видов средств инициирования в надежде, что это может способствовать появлению новых идей у современного поколения студентов и аспирантов, обучающихся как по специальности 18.05.01 «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий», так и по специальности 05.17.07 «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», а также по смежным специальностям, связанным с Российским оборонно-промышленным комплексом.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Основные понятия о взрывчатых превращениях, энергонасыщенных материалах и средствах инициирования	5
1.1. Исторические сведения о возникновении и развитии производства средств инициирования	5
1.2. Формы и режимы взрывчатого превращения	12
1.3. Классификация энергонасыщенных материалов	16
1.4. Классификация средств инициирования	19
Вопросы к главе 1	22
Список литературы к главе 1	23
Глава 2. Иницирующие взрывчатые вещества и составы. Синтез, свойства, технология получения	25
2.1. Общие сведения. Требования к ИВВ	25
2.2. Соли гремучей кислоты и ее свойства	27
2.2.1. Общие сведения и получение гремучей ртути	27
2.2.2. Свойства гремучей ртути	33
2.2.3. Взрывчатые свойства гремучей ртути	35
2.2.4. Технология получения гремучей ртути	37
2.3. Неорганические и органические азиды	43
2.3.1. Общие сведения о неорганических азиды	43
2.3.2. Методы получения азотистоводородной кислоты и ее солей. Строение азотистоводородной кислоты	47
2.3.3. Свойства азотистоводородной кислоты	48
2.3.4. Азиды щелочных и щелочноземельных металлов	50
2.3.5. Азиды тяжелых металлов	58
2.4. Стифниновая кислота и ее соли	78
2.4.1. Свойства стифниновой кислоты	78
2.4.2. Технология изготовления стифниновой кислоты	80
2.4.3. Соли стифниновой кислоты	84
Вопросы к главе 2	95
Список литературы к главе 2	96
Глава 3. Другие классы иницирующих взрывчатых веществ	97
3.1. Соли диазония	97
3.2. Оксидазосоединения	98
3.3. Тетразен и тетразолы	106
3.3.1. Тетразен	106
3.3.2. Соли тетразолов	111
3.4. Органические пероксиды	113
3.5. Ацетилениды	116
3.6. «Зеленые» иницирующие взрывчатые вещества	118
3.7. Пиротехнические составы, применяемые в средствах инициирования	133
3.8. Ударно-воспламенительные составы	137

3.9. Перспективные инициирующие взрывчатые вещества и составы	142
3.10. Нанокристаллические взрывчатые вещества. Общие понятия. Свойства	145
Вопросы к главе 3	154
Список литературы к главе 3	155
Глава 4. Чувствительность и инициирующая способность ИВВ и методы испытаний для их определения	160
4.1. Чувствительность к механическим воздействиям	160
4.1.1. Теория чувствительности взрывчатых веществ	160
4.1.2. Испытания ИВВ на чувствительность к удару	164
4.1.3. Определение чувствительности ИВВ к трению	168
4.1.4. Факторы, влияющие на механическую чувствительность ИВВ	170
4.2. Чувствительность ИВВ к тепловому воздействию	172
4.3 Инициирующая способность. Влияющие факторы. Методы определения	176
Вопросы к главе 4	183
Список литературы к главе 4	184
Глава 5. Химическая и физическая стойкость ИВВ и методы их определения. Обеспечение безопасности при эксплуатации ИВВ	186
5.1. Химическая стойкость ИВВ и методы ее определения	186
5.2. Физическая стойкость ИВВ	191
5.3. Обеспечение безопасности при эксплуатации ИВВ	191
Вопросы к главе 5	197
Список литературы к главе 5	197
Глава 6. Элементы физики горения и взрыва инициирующих взрывчатых веществ и составов. Физический взрыв проводника и полупроводника	199
6.1. Предвзрывные явления в инициирующих ВВ	199
6.1.1. Общие замечания	199
6.1.2. Механизмы предвзрывных процессов в инициирующих ВВ при механических воздействиях малой интенсивности	203
6.2. Горение инициирующих ВВ и воспламенительных составов	207
6.2.1. Горение ИВВ	207
6.2.2. Горение ударно-воспламенительных составов	212
6.2.3. Особенности горения замедлительных составов	214
6.3. Детонация инициирующих взрывчатых веществ	217
6.4. Понятие о кумулятивном действии взрыва. Основы теории проникания кумулятивных струй	223
6.5. Электрический взрыв проводников и полупроводников	229
Вопросы к главе 6	233
Список литературы к главе 6	233
Глава 7. Средства инициирования. Конструкции. Технология	238
7.1. Типовые цепи инициирования	238
7.1.1. Общие сведения	238

7.1.2. Огневые цепи взрывателей	239
7.2. Средства воспламенения	241
7.2.1. Классификация средств воспламенения и технические требования к ним	241
7.2.2. Капсюли-воспламенители и технология их снаряжения	242
7.2.3. Средства воспламенения патронов малокалиберной артиллерии	285
7.2.4. Средства воспламенения боеприпасов среднего и крупного калибра	289
7.2.5. Электрические средства воспламенения для двигателей и систем пироматматики ракетной техники	295
7.2.6. Средства воспламенения специального назначения	304
7.3. Средства детонирования	307
7.3.1. Классификация средств детонирования и технические требования к ним	307
7.3.2. Лучевые капсюли-детонаторы	308
7.3.3. Накольные капсюли-детонаторы	310
7.3.4. Технология снаряжения капсюлей-детонаторов лучевого и напольного действия	311
7.3.5. Капсюли-детонаторы электрического действия	312
7.3.6. Подрывные средства инициирования и технология их изготовления	325
7.3.7. Перспективные (полупроводниковые, оптические и электромеханические) детонаторы	342
7.4. Детонирующие шнуры и шнуровые кумулятивные заряды	352
7.4.1. Детонирующие шнуры	352
7.4.2. Шнуровые кумулятивные заряды	364
7.5. Средства разделения	365
7.5.1. Удлиненные кумулятивные заряды и технология их изготовления	366
7.5.2. Разрывные болты	376
7.6. Пиропатроны	382
Список вопросов к главе 7	388
Список литературы к главе 7	390
Глава 8. Методы испытаний средств инициирования	396
8.1. Испытания СИ неэлектрического действия	397
8.2. Испытания СИ электрического действия	398
Список вопросов к главе 8	405
Список литературы к главе 8	406
Заключение	407

*Михаил Алексеевич ИЛЮШИН,
Андрей Семёнович МАЗУР,
Владимир Кузьмич ПОПОВ,
Георгий Георгиевич САВЕНКОВ*

**ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
И СРЕДСТВА ИНИЦИИРОВАНИЯ
СИНТЕЗ. СВОЙСТВА. КОНСТРУКЦИЯ. ТЕХНОЛОГИЯ**

Под редакцией Г. Г. Савенкова
Учебное пособие

Зав. редакцией
литературы по химии, пищевой биотехнологии
и технологии продуктов питания *Т. В. Карпенко*
Ответственный редактор *Е. О. Сапарова*
Подготовка макета *А. Д. Антипин*
Корректор *М. А. Лауконен*
Выпускающий *В. А. Плотникова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 24.11.21.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 ¹/₁₆.
Печать офсетная/цифровая. Усл. п. л. 33,48. Тираж 30 экз.

Заказ № 1493-21.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного оригинал-макета в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.