

**Table 3.** Explosive characteristics

Formulation	Impact sensitivity, GOST 4545-88		Friction sensitivity, GOST P 50835-95, Lower limit, kgf/sm <sup>2</sup>	Detonation velocity, m/s ( $\rho$ , g/sm <sup>3</sup> )
	Lower limit, mm	Frequency, %		
Okfol-3,5Ц	100	24	3600	8650 (1,78)
Okfol	70-100	8-24	4000	8600 (1,78)

From the data given we can see that the explosive compound is similar to standard Okfol formulation to impact sensitivity, slightly weaker to friction sensitivity and slightly better in detonation velocity.

**Table 4.** Compressibility

Formulation	Density, g/sm <sup>3</sup> / porosity,% at specific pressing, kgf/sm <sup>2</sup>		
	1000	1200	1500
Okfol -3,5Ц	<u>1,737-1,746</u> 4,9-4,5	<u>1,755-1,757</u> 4,0-3,9	<u>1,764-1,769</u> 3,5-3,2
Okfol	<u>1,736-1,740</u> 5,0- 4,8	<u>1,746-1,749</u> 4,5-4,3	<u>1,757-1,771</u> 3,9-3,1

As we can see from Table 4, the developed formulation of Okfol -3,5Ц is compressed till a density of 1.757 g / cm<sup>3</sup> turns out (porosity of 3.9) at a much lower pressure of 1200 kgf / cm<sup>2</sup> than standard Okfol. The explosive compound Okfol – 3,5Ц was tested in КОБ 3Б36-1 cumulative-fragmentation blocks with a caliber of 57 mm. The penetration of 170 mm thick armored plate was more than 170 mm. Currently Okfol is being tested in cumulative fragmentation blocks with a caliber of 76 mm.

**Conclusion:**

1. The developed composition Okfol -3,5Ц does not contain a scarce phlegmatizer.
2. According to the bulk density, flowability, fractional composition, sensitivity to mechanical influences, the speed of detonation, Okfol-3,5Ц is not weaker than standard HMX phlegmatized.
3. The Okfol -3,5Ц formulation is pressed till the density of 1,757 g/sm<sup>3</sup> turns out (porosity of 3,9) at pressure of 1200kgf/sm<sup>2</sup> while standard Okfol is pressed till a similar density (1.757 g / cm<sup>3</sup>) and porosity (3.9) at a pressure of 1500kgf / cm<sup>2</sup> turn out.

The Okfol -3,5Ц formulation is recommended to use in promising shaped charges.

**ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРОИДАЛЬНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

*А.А. Васильева, С.А. Душенок, А.А. Котомин*

ФГУП «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», Санкт-Петербург, Россия

**Введение**

При создании взрывчатых материалов (ВМ), удовлетворяющих повышенным требованиям к безопасности, используются различные компоненты. Наибольшее значение имеют характеристики кристаллического ВВ: энергетические, детонационные, чувствительность, а также форма

кристаллов, распределение их по размерам, бимодальность и др., которые определяют эксплуатационные, структурно-механические и технологические характеристики ВМ. Качество ВВ зависит от способа его производства и от материалов, которые при этом используются [1, 2]. Применение сфероидальных кристаллов ВВ обеспечивает лучшую упаковку и большее наполнение ВМ, улучшение их физико-механических, реологических свойств и большую безопасность.

### Результаты и обсуждение

Для получения кристаллов ВВ сфероидальной формы нами предложен специальный аппарат сфероидизации. В этом аппарате были получены сфероидальные кристаллы октогена, CL-20 (HNIW), 2,2-динитро-2,2-динитроэтилена (апрола), а также сфероидальные кристаллы бимолекулярных комплексов HNIW с 2,4-динитро-2,4-диазапентаном (DNP) и 2,4-динитро-2,4-диазагептаном (DNG). Аппарат разработан на основе известных принципов. За основу взят роторный гидравлический аппарат с эллиптическим днищем, снабженный рубашкой. Внутри аппарата установлены ротор и статор в виде дисков с цилиндрическими каналами, а также отражательные элементы, закрепленные на крышке и отстоящие от стенок аппарата (рис. 1).

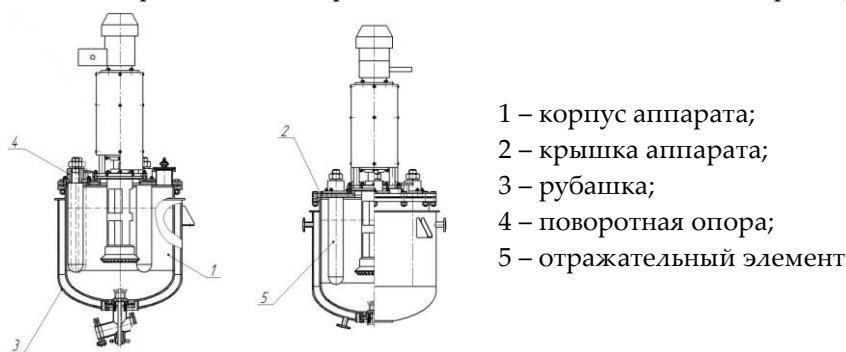


Рисунок 1. Общий вид аппарата сфероидизации

При изучении влияния технологических параметров работы аппарата на форму и гранулометрический состав получаемых сфероидальных кристаллов ВВ учитывалась математическая модель кинетики истирания дисперсных материалов, предложенная ранее кафедрой машин и аппаратов СПбГТИ(ТУ). Модель разработана для монодисперсных веществ и использования в качестве жидкой среды воды, которая инертна по отношению к кристаллическим ВВ. На практике в процессе сфероидизации использовались полидисперсные ВВ, а в качестве среды применялись растворители, частично растворяющие ВВ. В связи с этим оптимальные параметры процесса сфероидизации определялись экспериментально (вид жидкой среды, концентрация суспензии ВВ, время сфероидизации, скорость вращения окатывающего устройства, температура). На рис. 2 показаны сфероидальные кристаллы октогена. Исследованы различные свойства опытных партий сфероидального октогена: эксплуатационные характеристики, термическая стабильность и химическая стойкость, чувствительность к механическим воздействиям и ударной волне и др.

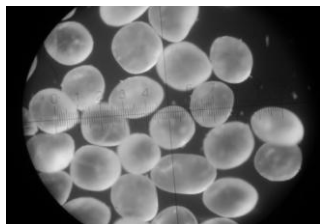


Рисунок 2. Сфероидальные кристаллы октогена

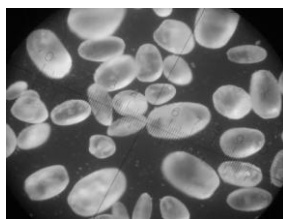
Для образцов исходного и окатанного октогена различной дисперсности исследована сферичность кристаллов. Показано, что для кристаллов различных размеров в результате сфероидизации средние значения фактора формы круга увеличиваются, что свидетельствует о том,

что форма частиц образцов становится ближе к сферической. Минимальное значение фактора формы круга для образцов после сфероидизации также увеличивается, что говорит о том, что сфероидизация приводит к исчезновению частиц, форма которых далека от сферической. Выпущены техническая и технологическая документация на сферический октоген.

Установлено, что применение сферического октогена обеспечивает существенное улучшение физико-механических характеристик высоконаполненного топливного состава. Максимальный положительный эффект при этом наблюдали при использовании смеси крупной фракции сферического продукта с мелкой фракцией - высокодисперсного сферического продукта с бимодальным распределением по размерам частиц. Получено существенное повышение деформационно-прочностных характеристик состава при близком уровне реологических характеристик: относительное удлинение повышается на 15...20%. Значение коэффициента запаса по деформации состава с сферическим октогеном относительно требуемого значения увеличивается с 6% до 24%.

Применение сферического октогена не привело к изменению эксплуатационных характеристик, термической стабильности и скорости горения состава по сравнению с составом, содержащим промышленный октоген.

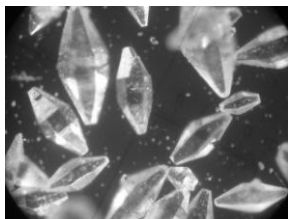
Процесс сфероидизации кристаллов HNIW бипирамидальной формы ( $L/D = 1,91$ , где  $L$  - длина кристалла,  $D$  - его приведенный диаметр) проводили в условиях аналогичных для октогена. Температура процесса составляла 35-40°C [3]. На рис. 3 представлены сфероидальные кристаллы HNIW.



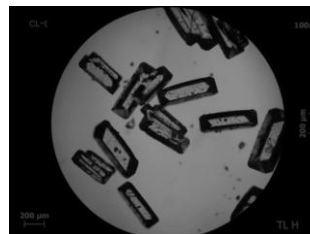
**Рисунок 3.** Сфероидальные кристаллы HNIW ( $L/D = 1,32$ ), полученные из HNIW-1 ( $L/D = 1,91$ )

Результаты сфероидизации HNIW показали, что полученные кристаллы имеют форму эллипсоида ( $L/D = 1,32$ ; среднее значение фактора формы круга 0,84). Следовательно, чем более вытянутую ( $L/D \sim 2$ ) бипирамидальную или кубоидную форму имеют исходные кристаллы HNIW, тем большее значение  $L/D$  будут иметь сфероидальные кристаллы. Поэтому для получения в процессе сфероидизации формы кристаллов, максимально приближенной к сфере, важным фактором выступает морфология исходных кристаллов. Таким образом, на первый план выходит эффективный метод кристаллизации HNIW, который является определяющим фактором успешного результата последующей сфероидизации [3].

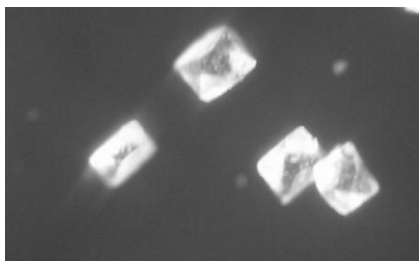
В результате проведенных экспериментов показано, что методом испарительной кристаллизации из системы этилацетат/орто-ксилол/уксусная кислота обеспечивается близкая к сферической форма кристаллов при сохранении самой высокоплотной полиморфной  $\epsilon$ -модификации. В качестве исходного материала использовали  $\alpha$ -HNIW, содержащий в своем составе кристаллизационную воду. Следует особо отметить, что связывание кристаллизационной воды происходит в процессе кристаллизации и не требует предварительных (дополнительных) процедур, таких как сушка и предварительная азеотропная отгонка этилацетата с целью удаления воды. Исходный  $\alpha$ -HNIW был получен в лаборатории СКТБ «Технолог», его химическая чистота по данным ВЭЖХ составила 99,6%. В качестве модифицирующей добавки использовали триацетатпентантриол (ТАПТ). В ходе проведенных экспериментов были получены образцы HNIW с различной морфологией кристаллов (рис. 4).



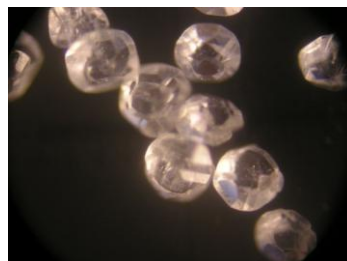
HNIW -1 без добавки ТАПТ (этилацетат/о-ксилол/уксусная кислота)  
 $\rho = 2,04 \text{ г/см}^3 \text{ A}$  (бипирамида)



HNIW -2 (этилацетат/о-ксилол/уксусная кислота/1% ТАПТ) скорость вращения мешалки 80 об/мин  $\rho = 2,033 \text{ г/см}^3 \text{ B}$  (параллелепипед)



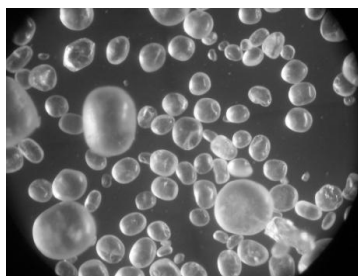
HNIW -3 (этилацетат/о-ксилол/уксусная кислота/1% ТАПТ) скорость вращения мешалки 120 об/мин  $\rho = 2,039 \text{ г/см}^3 \text{ C}$  (кубик)



HNIW -4 (этилацетат/о-ксилол/уксусная кислота 1% ТАПТ) скорость вращения мешалки 270 об/мин  $\rho = 2,04 \text{ г/см}^3 \text{ D}$  (сфера)

**Рисунок 4.** Образцы HNIW с различной морфологией кристаллов

Далее осуществляли процесс сфероидизации кристаллов HNIW, полученных с применением модифицирующих добавок, в условиях аналогичных для HNIW бипирамидальной формы. На рис. 5 представлены полученные сфероидальные кристаллы HNIW.



**Рисунок 5.** Кристаллы сфероидального HNIW ( $L/D = 1,03$ ), полученные из HNIW-4 ( $L/D = 1,09$ )

В результате исследований показано, что кристаллы HNIW-сфер., полученные из образцов HNIW-4 ( $L/D = 1,09$ , рис. 4), имеют форму близкую к сферической ( $L/D = 1,03$ ; среднее значение фактора формы круга 0,90) [3].

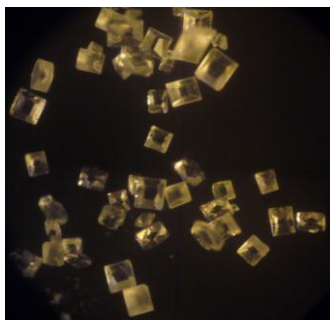
При исследовании свойств сфероидального  $\varepsilon$ -HNIW, полученного из образцов HNIW-4, установлено: инфракрасные спектры продукта до сфероидизации и после идентичны; нижний предел чувствительности к трению для сфероидального HNIW составляет 1500-1600 кг/см<sup>2</sup>, что соответствует уровню октогена, тогда как нижний предел чувствительности к трению для обычных бипирамидальных кристаллов HNIW находится на уровне ТЭНа.

Результаты исследований показали значимое улучшение комплекса физико-механических характеристик ВМ на основе сферического HNIW по сравнению с октогенсодержащими ВМ при близком уровне реологических характеристик. Уровень скорости горения образцов на основе HNIW практически в 2 раза выше аналогичных значений для образцов на основе октогена при близких значениях показателя степени "v" в законе горения.

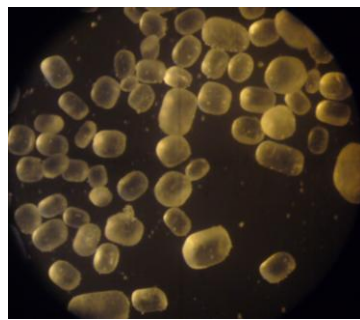
Методом совместной кристаллизации из сложных эфиров уксусной кислоты были получены бимолекулярные кристаллы (БМК) HNIW с 2,4-динитро-2,4-диазапентаном (DNP) и 2,4-динитро-2,4-диазагептаном (DNG). БМК HNIW с DNP (далее в тексте CLD) имеет соотношение компонентов 2:1, а БМК HNIW с DNG (далее в тексте CLD-2) – соотношение 1:1[4].

Структура полученных БМК исследована с помощью рентгеноструктурного анализа. Изучены их термическая стабильность и детонационные характеристики. Показано, что детонационные параметры CLD сопоставимы с детонационными параметрами октогена [4].

Изложенный выше способ сфероидизации кристаллов ВВ был использован для получения сфероидальных кристаллов БМК. В ходе проведенных исследований было установлено, что в отличие от сфероидизации индивидуальных соединений, сфероидизация БМК имеет свои особенности, связанные, в первую очередь, с частичной рекристаллизацией, в ходе которой возможно выделение составляющих БМК компонентов. Частичная рекристаллизация есть следствие того, что компоненты БМК могут иметь различную растворимость в среде, в которой проводится процесс сфероидизации. Следствием этого является разрушение БМК и выделение одного или обоих компонентов. Проведенные эксперименты показали, что наиболее рациональным при сфероидизации БМК CLD является применение водных и водно-спиртовых сред, которые позволяют получать сферический продукт стабильного компонентного состава с высокой степенью чистоты, обеспечивая при этом безопасность процесса в целом. На рис. 6 представлены кристаллы комплекса CLD до сфероидизации и после нее [4].



Кристаллы CLD до сфероидизации



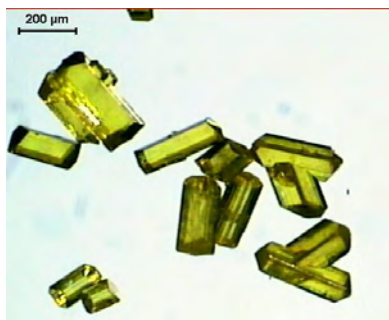
Кристаллы CLD после сфероидизации

**Рисунок 6.** Кристаллы CLD до и после сфероидизации

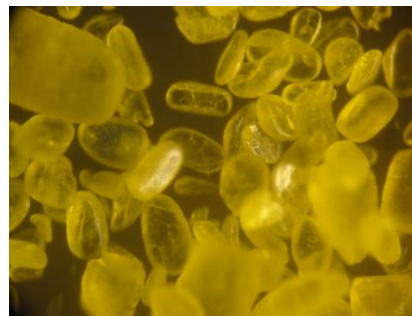
Апрол – малочувствительное кристаллическое высокоэнергетическое вещество с хорошими эксплуатационными характеристиками. В связи с тем, что апрол имеет пластинчатую структуру, его кристаллы чаще всего представляют из себя плоские пластинки, что затрудняет переработку кристаллов при использовании их в литевых составах. При проведении процесса кристаллизации наши усилия были направлены на получение непластинчатых кристаллов апрола.

Кристаллизация охлаждением проводилась в реакторе из нержавеющей стали объемом 500 мл, снабженном рубашкой и мешалкой. ДМФА или смесь ДМФА-вода нагревали до 70°C, затем добавляли апрол и выдерживали в течении 10-20 минут до полного растворения последнего. Затем следовал процесс охлаждения. Раствор охлаждали со скоростью 2-10°C в час, процесс охлаждения велся до 20°C. Результаты проведенных экспериментов показали, что кристаллы апрола прямоугольной формы получаются при кристаллизации из смеси ДМФА-вода 70/30% (рис. 7).

Полученные кристаллы апрола прямоугольной формы подвергались сфероидизации по разработанному нами методу в описанном выше аппарате. Процесс сфероидизации апрола проводился в смеси ДМФА-вода 10/90 % мас. при комнатной температуре. На рис. 8 представлены полученные сфероидальные кристаллы апрола.



**Рисунок 7.** Кристаллы апрона прямоугольной формы полученные кристаллизацией из смеси ДМФА-вода



**Рисунок 8.** Сфероидальные кристаллы апрона

Сравнение инфракрасных спектров показало идентичность апрона до и после сфероидизации. Используемая в качестве жидкой фазы суспензии смесь ДМФА/вода 10/90 % не оказывает влияния на полиморфную чистоту сфероидального продукта.

Исследование взрывчатых характеристик и химической стойкости полученного сфероидального апрона показало, что они, практически, соответствуют свойствам исходного апрона.

### Заключение

В результате проведенных исследований на примере октогена, HNIW, апрона и бимолекулярных кристаллов HNIW с DNP и DNG разработаны научно-технологические основы процесса получения сфероидальных кристаллов ВВ. Определены оптимальные условия процесса для выбранных ВВ (свойства жидкой среды, концентрация суспензии ВВ, температура, конструктивные характеристики аппарата, скорость вращения окатывающего устройства, время окатки), позволяющие получать сфероидальные кристаллы высокого качества и заданной дисперсности. Разработанный аппарат и способ сфероидизации нашли применение в промышленности. Аппарат сфероидизации объемом 150 литров, предназначенный для получения 80 кг сфероидального октогена, успешно освоен в условиях промышленного производства.

### Список литературы

1. Mersmann A. (ed.), "Crystallization Technology Handbook", Marcel Dekker, New York, 1995.
2. A.E.D.M. van der Heijen, "Crystallization and Characterisation of Energetic Materials", In: Trends in Chemical Engineering. Research trends, Poojopura, India, 1998.
3. Anna A. Vasileva, Dmitry V. Dashko, Sergey A. Dushenok, Andrei I. Stepanov, Alexander A. Kotomin. Preparing and some properties of spheroid  $\epsilon$ -HNIW, New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic, 2013, 955-967.
4. Anna Vasileva, Dmitry Dashko, Sergey Dushenok, Alexander Kotomin, Alexander Astrat'ev et al. Obtaining, structure and basic properties of CL-20 and DNP energetic bimolecular crystal, New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic, 2014, 434-444.