

УДК 623.488

О. Є. Забула, О. І. Мельничук, В. В. Соколовський

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОХІВ, ЩО ВИЗНАЧАЮТЬ ТЕРМІНИ ЇХ ЗБЕРІГАННЯ

*Розглянуто властивості порохів, що впливають на їх терміни зберігання та використання після тривалого зберігання.*

**Постановка проблеми.** Тривале зберігання боєприпасів на базах і складах військ у різних кліматичних умовах забезпечується їх високою балістичною стабільністю, яка тісно пов'язана з хімічною і фізичною стійкістю пороху.

Зміна фізико-хімічних властивостей пороху в процесі тривалого зберігання неминує спричиняє зміну балістичних параметрів боєприпасів: початкової швидкості, тиску порохових газів, розсіювання початкових швидкостей, що також негативно впливає на ефективність стрільби, а у деяких випадках може призвести до ненормальної дії зброї і боєприпасів.

**Метою статті** є дослідження змін складу і фізико-хімічних характеристик пороху у процесі тривалого зберігання, що дає можливість визначити терміни зберігання боєприпасів та безпечного їх використання.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** З початку 80-х, особливо з середини 90-х років ХХ ст., у Збройних силах України через вкрай недостатнє фінансування постало питання зберігання запасів, які були створені за часів Радянського Союзу. Аналіз публікацій показує, що дослідженню процесів, які протікають в зарядах боєприпасів, на сучасному етапі приділяється мало уваги. А. Г. Горст у своїй праці [2] виклав декілька методів визначення хімічної стійкості пороху, проте цього явно недостатньо.

**Виклад основного матеріалу.** Здатність порохів зберігати тривалий час незмінними балістичні характеристики називають балістичною стабільністю [1]. Для бойового застосування порохів вона є дуже важливою. У процесі тривалого зберігання при підвищених температурах у пороху на важколеткому розчиннику зменшується його кількість, що супроводжується погіршенням енергетичних і балістичних характеристик порохів.

Нітрогліцеріновий порох при низьких температурах стає крихким. Це призводить до розтріскування або дроблення порохових елементів при пострілі і, як наслідок, до різкого підвищення тиску порохових газів, що є причиною в окремих випадках розрива ствола зброї або камери реактивного двигуна. Коливання температури під час зберігання таких порохів сприяють виділенню нітрогліцерину на поверхні порохових трубок, стрічок, пластинок. Нітрогліцерин надзвичайно чутливий до тертя, тому краплі, що утворюються на поверхні порохових елементів, є вкрай небезпечними. Виділення (ексудація) нітрогліцерину також негативно впливає на балістичні властивості порохів.

Балістична стабільність піроксилінових порохів залежить від випаровування залишкового легкого розчинника і вологи. Зміна кількості вологи і, особливо, залишкового розчинника, супроводжується істотною зміною балістичних властивостей пороху. Якщо кількість легких речовин у поросі зміниться на 1 %, швидкість горіння пороху зміниться приблизно на 12 %, тиск порохових газів у каналі ствола – на 15 %, а початкова швидкість снаряда – на 4 %.

Через значну гігроскопічність піроксилінові порохи можуть не тільки віддавати вологу, але і поглинати її. Підвищення вогкості пороху супроводжується зниженням його енергетичних і балістичних характеристик. Щоб зменшити вогкість і запобігти пов'язаними з нею змінами балістичних властивостей піроксилінових порохів, намагаються знизити їх гігроскопічність шляхом введення спеціальних добавок. Порохи зберігають у герметичній металевій упаковці.

При правильній організації зберігання порохів і зарядів балістичні характеристики залишаються незмінними протягом 10 – 12 і більше років.

У процесі зберігання пороху його періодично випробовують стрільбою, вимірюють початкову швидкість кулі і максимальний тиск порохових газів з метою визначення подальшої придатності.

Таким чином, балістична стабільність часто відіграє вирішальну роль у визначенні терміну придатності порохів.

До складу сучасних порохів входять хімічно малостійкі вибухові речовини (ВР) (нітрати целюлози, нітрогліцерин) [2, 3]. Тому порох у порівнянні з ВР, які застосовуються для спорядження снарядів,

має меншу хімічну стійкість.

При тривалому зберіганні порох розкладається. За певних умов розклад хімічно нестійкого пороху може протікати настільки швидко, що відбувається його загоряння.

Розклад пороху прискорює підвищення температури навколишнього середовища. Нагрівання пороху на 5 °С прискорює процес розкладу у 1,5 – 2 рази. Присутність вологи в невеликій кількості прискорює процес гідролітичного розпаду, ще більш глибокого, ніж термічний розклад.

Процес розкладу пороху супроводжується утворенням хімічно активних продуктів (оксидів азоту) і виділенням тепла. Оксиди азоту є каталізаторами, які прискорюють процес розкладу.

Існують речовини – стабілізатори хімічної стійкості, здатні уповільнювати процес розкладу. Для піроксилінових порохів з цією метою застосовують дифеніламін, а для нітрогліцеринових – централіти. У процесі виготовлення порохів невеликі кількості таких речовин вводять до їх складу.

Стабілізатори хімічної стійкості, взаємодіючи з оксидами азоту, утворюють хімічно стійкі сполуки, що не є каталізаторами. Тим самим усувається одна з головних причин прискорення процесу розкладу. За наявності у поросі стабілізатора хімічної стійкості розклад відбувається без самоприскорення. Після того, як весь стабілізатор хімічної стійкості перейде в зв'язаний стан, починається прогресивне прискорення процесу розкладу. Час з моменту виготовлення пороху до початку його прискореного розкладу і визначає термін безпечного зберігання або запас хімічної стійкості пороху.

Термін безпечного зберігання пороху із стабілізатором хімічної стійкості складає понад 20 років, без стабілізатора – близько 10 років. Зазначені терміни можуть збільшуватися або скорочуватися залежно від умов зберігання порохів.

Процес розкладу пороху супроводжується зовнішніми ознаками. Якщо порох містить стабілізатор хімічної стійкості дифеніламін, то при розкладі його забарвлення змінюється: спочатку стає коричневим, потім зеленуватим і, нарешті, майже чорним. Це відбувається внаслідок з'єднання дифеніламіну з оксидами азоту.

Ознакою розкладу пороху є також поява на поверхні порохових елементів жовтих плям, здуттів і тріщин, що розповзаються. Порох, який розклався, злежується і злипається. При значному розкладі він стає настільки крихким, що розтирається пальцями. Крім того, порох, що розклався, легко визначити за запахом оксидів азоту. Інтенсивний розклад супроводжується помітним виділенням бурої пари оксидів азоту. Синій лакмусовий папірець, покладений на порох, що розклався, вмиє червоніє.

Якщо порох поміщений у гільзу, то оксиди азоту окислюють латунну гільзу і на внутрішній поверхні її з'являється зелений наліт оксиду міді.

При розкладі пороху, поміщеного у матер'яні картузи, міцність останніх помітно зменшується, їх колір змінюється.

Розклад пороху може закінчитися самозайманням і швидким згорянням. Тому порох з ознаками розкладу як такий, що є небезпечним, необхідно негайно вилучити.

У процесі виготовлення порохів, а також періодично протягом їх зберігання проводять спеціальні випробування з метою визначення запасу хімічної стійкості. За результатами визначають термін безпечного зберігання пороху.

Основними чинниками, що визначають хімічну стійкість ВР, є хімічна будова, наявність домішок і умови зберігання.

1. *Хімічна будова.* Найменш стійкими з ВР, які використовують, є азотнокислі ефіри, в яких група NO<sub>2</sub> зв'язана з атомом вуглецю через кисень. Більш стійкими є нітроз'єднання, в яких нітрогрупа зв'язана безпосередньо з атомом вуглецю.

Спостерігаються такі закономірності у зміні хімічної стійкості азотнокислих ефірів, спиртів і вуглеводів:

а) стійкість повних азотнокислих ефірів та багатоатомних спиртів із збільшенням атомності останніх знижується (наприклад, нітродигліколь більш стійкий, ніж нітрогліцерин);

б) низькоазотні ефіри целюлози більш хімічно стійкі, ніж високоазотні.

2. *Домішки каталізаторів і добавки стабілізаторів.* Різні домішки і добавки можуть значно змінювати хімічну стійкість вибухових речовин. Деякі домішки виконують функцію каталізаторів, які прискорюють процеси розкладу ВР. Найбільше практичне значення з такої групи домішок мають сліди вільних кислот.

При повільному розкладі нітроефірів утворюються оксиди NO<sub>2</sub> та NaO<sub>2</sub>, які з вологою, що

міститься у ВР та виділяється при розкладі, утворюють азотисту і азотну кислоти. Поступово збільшується кількість каталізатора і прискорюється розклад.

Деякі добавки (дифеніламін, анілін, ацетон та ін.) легко взаємодіють з оксидами азоту з утворенням хімічно стійких нітросо- і нітроз'єднань, що не є каталізаторами. Таким чином усувається одна з головних причин прискорення розкладу ВР. Добавки таких речовин збільшують хімічну стійкість ВР.

3. Умови зберігання ВР. Хімічна стійкість залежить від температури, при якій зберігаються ВР. Температура зберігання, у свою чергу, залежить від клімату та умов зберігання боєприпасів. Чим вище температура, тим швидше відбуваються хімічні процеси розкладу ВР.

Отже, хімічна стійкість визначається двома основними процесами.

1. Процесом первинного розпаду, швидкість якого підкоряється закону мономолекулярної реакції і залежить тільки від температури та хімічної природи речовини:

$$V = \frac{dx}{dt} = k(a - x), \quad (1)$$

де  $V$  – швидкість реакції;  $a$  – початкова концентрація речовини;  $x$  – кількість речовини, що зазнала розпаду на даний момент;  $k$  – константа швидкості реакції, вона залежить від температури і енергії активації.

На рис. 1 зображена графічна залежність швидкості мономолекулярної реакції розпаду ВР від часу [1].

2. Процесом самоприскорюючого розпаду, що відбувається за автокаталітичним механізмом. Прискорення процесу спричиняють продукти розпаду ВР. Швидкість процесу визначається за формулою:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) + k_1x(a - x), \quad (2)$$

де  $k(a - x)$  – швидкість мономолекулярної реакції;  $k$  – константа її швидкості;  $k_1x(a - x)$  – швидкість автокаталітичної реакції.

Константа швидкості реакції  $k$  залежить не тільки від хімічної природи і температури, але і від домішок та зовнішніх умов.

Зовнішніми умовами є накопичення газоподібних продуктів розпаду, якщо ВР знаходиться в герметизованій посудині або тарі. При підвищенні тиску розчинність продуктів у розплавленій ВР збільшується, відповідно збільшується і швидкість реакції каталізу, що може призвести до самозаймання.

На рис. 2 зображені отримані К. К. Андрєєвим [1] криві, які показують зміну швидкості реакції у часі при різних значеннях співвідношення  $k_1/k$  та незмінній температурі.

Крива 1 (при  $k_1/k = 0$ ) відповідає чистому мономолекулярному розпаду (відсутня каталітична дія продуктів реакції), швидкість розпаду зменшується внаслідок зменшення кількості речовини. Криві 2, 3, 4 (при  $k_1/k = 1$ ,  $k_1/k = 2$ ,  $k_1/k = 5$  відповідно) ілюструють зміну швидкості реакції за наявності автокаталізу: спочатку вона збільшується із накопиченням продуктів розпаду, в подальшому досягає максимуму, після чого, через витрату реагуючої речовини, зменшується.

Властивість порохів та зарядів протидіяти змінам своїх властивостей, які є результатом фізичних

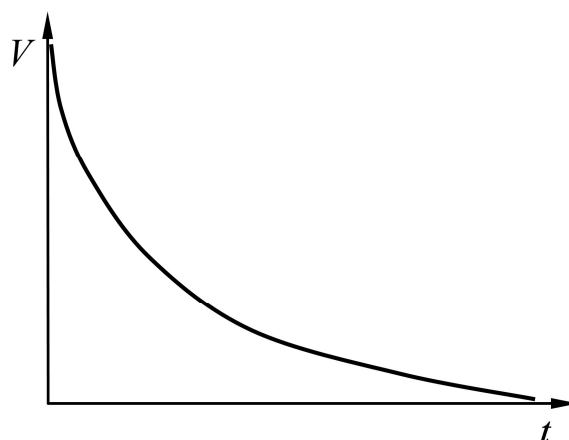


Рис. 1. Залежність швидкості мономолекулярної реакції від часу

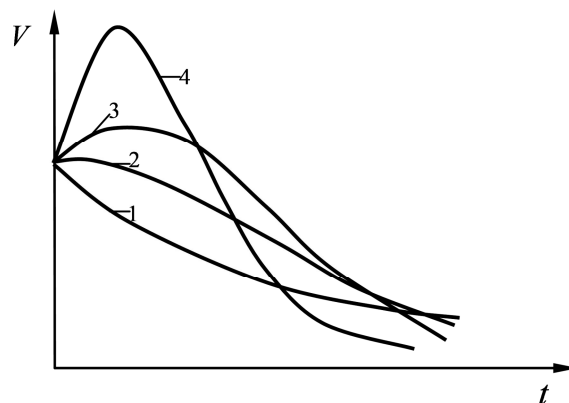


Рис. 2. Залежність швидкості автокаталітичної реакції від часу (за Андрєєвим)

процесів, що відбуваються протягом всього строку експлуатації, називають фізичною стійкістю. Природа і механізм зазначених змін для різних порохів можуть бути різними. Розрізняють дві групи процесів, що визначають фізичну стійкість порохів: адсорбційно-дифузійні процеси, які спричиняють зміни складу порохів, і структурні процеси, що супроводжуються зміною властивостей порохів при незмінному компонентному складі.

Нітрогліцериновий порох за дуже низьких температур стає крихким, що призводить до розтріскування або дроблення порохових елементів при пострілі і, як наслідок, до різкого підвищення тиску, що іноді є причиною розриву ствола зброї.

Фізична стійкість піроксилінових порохів обмежена через можливість випаровування залишкового леткого розчинника і вологи, наслідком чого є збільшення швидкості горіння і максимального тиску при пострілі. Оскільки піроксилінові порохи мають значну гігроскопічність, вони можуть не тільки віддавати вологу, а й поглинати її при підвищеній вологості повітря. Щоб зменшити коливання вологості і пов'язані з цим процесом зміни балістичних властивостей піроксилінових порохів, прагнуть знизити їх гігроскопічність шляхом введення спеціальних добавок і збереження порохів в герметичних упаковках.

### **Висновки**

Розглянуті явища характеризують проблему стабільності порохів і зарядів. У процесі їх зберігання та застосування після тривалого зберігання необхідно враховувати зміни характеристик порохів та зарядів. Разом з тим, необхідно враховувати, що основною причиною процесів, які вивчають балістичну та фізичну стабільність, є хімічні перетворення.

### **Список використаних джерел**

1. Андреев К. К. Теория взрывчатых веществ / К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. – М: Оборонгиз, 1970. – 595 с.
2. Горст А. Г. Пороха и взрывчатые вещества / А. Г. Горст. – М: Машиностроение, 1972. – 207 с.
3. Шагов Ю. В. Взрывчатые вещества и пороха / Ю. В. Шагов. – М: Воениздат, 1976. – 119 с.

*Стаття надійшла до редакції 05.11.2009 р.*