

GENEROLO JONO ŽEMAIČIO
LIETUVOS KARO AKADEMIJA



Valentina Vilutienė
Arūnas Dzidzevičius
Pranas Žarys

Chemija

SPROGSTAMOSIOS MEDŽIAGOS

I dalis

Mokomoji knygelė

Vilnius 1999

UDK 542 (075.8)

Vi - 188

Mokomoji knygelė “Sprogstamosios medžiagos” skiriama Lietuvos karo akademijos kariūnams ir klausytojams, Lietuvos Respublikos krašto apsaugos sistemos kariams.

Pirmajame mokomosios knygelės skyriuje glaustai dėstoma sprogstamųjų medžiagų teorija, antrajame skyriuje pateiktos įvairių klasių sprogstamųjų medžiagų ir jų mišinių charakteristikos, savybės ir panaudojimas.

Ši knygelė gali sudominti ir karo specialistus, dirbančius su sprogstamosiomis medžiagomis arba su priemonėmis, turinčiomis sprogstamųjų medžiagų.

Rengiant mokomąją knygelę sprogstamųjų medžiagų sprogimo ir kuro degimo šilumos apskaičiavimus atliko LKA kariūnas Vidmantas Dabulskis.

Atsakingasis redaktorius – doc. Vaclovas Palubinskas

© Generolo Jono Žemaičio
Lietuvos karo akademija,
1999

ISBN 9955 – 423 – 05 – 6 (1 dalis)

ISBN 9955 – 423 – 06 – 4 (2 dalys)

TURINYS

Populiariai apie sproginimą ir sprogstamąsias medžiagas.....	5
IVADAS.....	8
I SKYRIUS. SPROGSTAMŪJŲ MEDŽIAGŲ TEORIJA	10
1. Bendra sproginimo charakteristika	10
1.1. Sproginimo reiškinys ir rūšys.....	10
1.2. Sproginimo stadijos.....	11
1.3. Sproginimo formos.....	12
1.4. Savaimė plintančio sprogstamojo virsmo rūšys	12
1.5. Sąlygos cheminiam sproginimui įvykti.....	13
1.6. Sproginimo energija ir galia	15
2. Sprogstamųjų medžiagų klasifikavimas	17
2.1. Reikalavimai, taikomi sprogstamosioms medžiagoms..	17
2.2. Sprogstamųjų medžiagų klasės	18
3. Pagrindinės sprogstamųjų medžiagų charakteristikos ir jų nustatymo metodai	23
3.1. SM patvarumas.....	23
3.1.1. Terminis SM skilimas	24
3.1.2. Cheminio patvarumo teorija.....	26
3.1.3. Pagrindiniai veiksniai, darantys įtaką SM cheminiam patvarumui	26
3.2. SM cheminio patvarumo nustatymas	28
3.3. SM jautrumas išoriniams poveikiams.....	30
3.4. SM detonacijos greitis ir jo nustatymas.....	34
3.5. Brizantiškumas ir jo nustatymo būdai	37
3.6. SM smūginė veikmė (fugasiškumas) ir jos nustatymas ..	38
4. Sprogstamųjų medžiagų termochemija.....	40
4.1. Sproginimo šiluma	40
4.2. Sproginimo temperatūra.....	49
5. Deguonies balansas ir mišinių sudarymas.....	51
5.1. Deguonies balanso apskaičiavimai.....	51
5.2. Sprogstamųjų mišinių sudarymas	56
6. Dujinių sproginimo produktų tūris ir jo nustatymas	65
7. Sproginimo produktų slėgis.....	66
II SKYRIUS. SPROGSTAMŪJŲ MEDŽIAGŲ SAVYBĖS, PANAUDOJIMAS IR GAVIMAS.....	69
1. Inicijuojančiosios sprogstamosios medžiagos.....	69
1.1. Gyvsidabrio fulminatas	71
1.2. Švino azidas.....	72

1.3. Švino stiftnatas (PbTNR)	74
1.4. Tetrazenas	75
2. Brizantinės sprogstamosios medžiagos	76
2.1. Trotilas	77
2.2. Pikro rūgštis	80
2.3. Tetrilas	82
2.4. Heksogenas	83
2.5. Oktogenas	84
2.6. Dinitrobenzenas	85
2.7. Ksililas	85
2.8. Dinitronaftalenas.....	86
2.9. Tenas	86
3. Nehomogeninės sprogstamosios medžiagos, arba sprogstamieji mišiniai su oksidatoriais.....	87
3.1. Oksidatorius - amonio salietra.....	87
3.2. Oksidatorius - chloratinės ir perchloratinės sprogstamosios medžiagos	92
3.3. Oksidatorius - skystosios medžiagos.....	92
3.3. Oksidatorius - skystosios medžiagos.....	93
4. Parakai	94
4.1. Nitroceliulioziniai parakai.....	102
4.2. Dūminis parakas	104
4.3. Kietasis raketų kuras	106
5. Pirotechniniai mišiniai	107
5.1. Šviečiantieji mišiniai	109
5.2. Fotomišiniai.....	109
5.3. Trasavimo (trasą žymintys) mišiniai	110
5.4. Naktinio veikimo signaliniai mišiniai	111
5.5. Dieninio veikimo signaliniai mišiniai	112
5.6. Maskuojantieji dūmai	113
5.7. Padegamieji mišiniai	117
Literatūra	

Populiariai apie sprogimą ir sprogstamąsias medžiagas

Žmogus visada naudojo jėgą dirbdamas, eikvojo energiją judėdamas, medžiodamas, žvejodamas. Tačiau žmogaus jėga nedidelė. Energijos panaudojimo galimybės išsiplėtė išmokus valdyti vandens ir vėjo energiją.

Atradus būdą degimo šilumai paversti mechaniniu darbu - šiuo principu veikia garo mašina - atsivėrė plačios galimybės kuro degimo metu gauti milžinišką mechaninę energiją, išsiskiriančią kaip šiluma. Nuo neatmenamų laikų buvo žinoma, kad medis ir kitos medžiagos gali degti, išskirdamos šilumą. Prometėjas perdavė žmogui ugnį ir už tai buvo dievų žiauriai nubaustas. Matyt, ugnis žmogui atėjo žaibo, uždegusio sausą medį, pavidalu.

Po garo mašinos atėjo ugnies energijos įvaldymo etapai: vidaus degimo variklis, dinamo mašina, variklis, dujų turbina. Ši energija buvo naudojama ir pramonėje, ir buityje.

Mes vertinome tik vieną energijos pusę - kiekybinę. Šito nepakanka. Juk arklys per visus metus atliks didesnę darbą nei lėktuvo variklis per valandą. Tačiau arklys niekada, net vieną sekundę negalės judėti lėktuvo greičiu, nes arklio galia arba jo atliekamas darbas per sekundę yra nepakankamas. Lygiai taip pat stipriausias žmogus negali įmesti plytos į ketvirtą namo aukštą, tačiau į jį atnešti gali ir dešimt plytų.

Taigi, jeigu mums reikia darbą atlikti labai greitai (pavyzdžiui, sviediniui arba kulkai šūvio metu suteikti didelį greitį), turime pasiekti labai didelę galią. Tokia pat didelė galia reikalinga kasybos darbuose rūdos gabalui atskelti nuo masyvo.

Didelių galių gavimo uždavinius šiuolaikinė technika sprendžia pasitelkdama ypatingus energijos šaltinius - sprogstamąsias medžiagas - ir naudoja jas griovimui, taip pat svaidymui dideliu greičiu. Šaunamasis ginklas iš esmės yra savotiškas vidaus degimo variklis, kuriame kaip kuras naudojamos sprogstamosios medžiagos - parakai.

Taigi sprogstamųjų medžiagų sprogdinimas yra vienas iš energijos, išsiskiriančios cheminės reakcijos metu, panaudojimo būdų.

Sprogdinimo atradimo tikslaus laiko iki šiol nepavyko nustatyti. Pirmoji žinoma žmogui sprogstamoji medžiaga buvo juodasis, arba dūminis, parakas, bet, matyt, ir jis turi ilgą istoriją. Dar iki ateinant į Europą dūminiam parakai, čia buvo žinomi padegamieji mišiniai, tačiau jie iš esmės skyrėsi nuo parakų tuo, kad neturėjo salietros ir galėjo degti tik ore. Nutraukus oro tiekimą, juos buvo galima lengvai užgesinti.

Graikas Kallinnikosas į sieros, druskos, dervos ir asfalto mišinį pridėjo negesintų kalkių ir tokiu būdu išrado „graikų ugnį“, kuri užpilta vandeniui išildavo ir net užsiliepsnodavo. Šių padegamųjų mišinių vanduo nege-

sindavo, atvirkščiai, jie nuo vandens išliepsnodavo. Tuo sėkmingai pasinaudota Bizantijoje jūrų kautynėse. „Graikų ugnies" sudėtis Bizantijoje buvo ypač didelė valstybinė paslaptis ir kitos šalys ilgą laiką jos net nežinojo.

Išrasti dūminį paraką, žinant padegamųjų mišinių sudėtį, būtų buvę paprasta, reikėjo tik papildyti „graikų ugnį" deguonimi, kad ji galėtų degti ir be oro. Tuomet, o tai buvo apie penktąjį šimtmetį prieš Kristų, apie deguonies egzistavimą dar nebuvo žinoma. Buvo žinoma viena medžiaga - salietra, panaši į valgomąją druską, tačiau, skirtingai nuo jos, skatinanti kiekvienos degiosios medžiagos degimą.

Nežinoma, kas ir kada pirmieji pradėjo naudoti salietrą. Manoma, kad tai įvyko Kinijoje - ten salietros yra daugiau ir ji grynesnė. Arabai salietrą vadino „kiniškąja druska" arba „kiniškuoju sniegu".

Salietra Kinijoje ilgą laiką buvo naudojama fejerverkams. Čia kiniečiai pasirodė labai geri meistrai. Manoma, kad salietrą naudoti padegamiems mišiniams gaminti karo metu pradėta tryliktajame amžiuje. Uždaras metalinis indas su padegamuoju mišiniu ir salietra kaitinamas ant ugnies sprogdavo su dideliu griausmu. Iš esmės tai buvo pirmoji bomba pasaulyje.

Maždaug tuo pačiu metu buvo patobulintos ir senos padegančiosios strėlės, kurios greitai užgesdavo skrisdamos. Jei jos būdavo suteptos salietros mišiniu - gerai degdavo. Jei strėlės vamzdis, pripildytas tokio mišinio, būdavo užkemšamas taip, kad susidarančios degimo metu dujos išeitų tik atgalios, tai tokios strėlės nereikėjo svaidyti. Ji skrisdavo pati, veikiamą atgal judančių dujų. Tai ir yra raketa.

Arabai nuo seno irgi domino padegamieji mišiniai, tačiau kaip ir kada jie pateko į Europą - nežinoma. Tik aišku, kad salietros mišinių tolesnė raida vyko Europoje. Buvo įgyvendinta mintis panaudoti salietros mišinius sviediniams svaidyti iš patrankos.

Pirmas parako gamybos receptas Europoje datuojamas 1330 m.

Parako išradimas Europoje buvo sutiktas nepalankiai. Riteriai ilgą laiką gėdijosi šio neva negarbingo kovos būdo ir nenorėjo naudoti parako. Tačiau vis dėlto buvo pripažinta, kad tik be galo drąsūs, tikri kariai gali kovoti tarp šių parako sukeltųjų ugninių sviedinių.

XIV amž. pabaigoje dūminis parakas paplito visoje Europoje, kaip šaunamojo ginklo svaidomoji priemonė.

Dūminis parakas neatsitiktinai yra pirmoji techniškai panaudota sprogstamoji medžiaga. Dūminio parako degimą arba sprogimą, skirtingai nuo šiuolaikinių sprogstamųjų medžiagų, galima sukelti paprasčiausiai jį padegus. Parako degimas nevirsta sprogimu. Todėl teisingai naudojant dūminį paraką, ginklo vamzdis plyšta labai retai.

Pirminės medžiagos dūminiam parakui pagaminti - medžio anglis, sieria ir salietra - buvo lengvai gaunamos. Be to, parako gamyba, nepaisant gan didelės trukmės, yra paprasta. Tai kruopštus išvardytų trijų komponentų smulkinimas, sumaišymas, gautos masės suslėgimas ir parako grūdelių gaminimas.

Beveik penkis šimtmečius dūminis parakas naudojamas karyboje. Tačiau nereikia manyti, kad tai buvo vienintelė išrasta sprogstamoji medžiaga. XVII amžiuje chemikų susintetintų sprogstamųjų medžiagų dėl žemo technikos lygio praktiškai buvo neįmanoma panaudoti. Jos buvo užmirštos ir kai kurios jų vėl išrastos po kelių šimtmečių. Liovenšterno dar XVII amžiuje gautas gyvsidabrio fulminatas, dar kitaip vadinamas sprogiuoju gyvsidabriu, vėl atrastas Govardo 1799 m. Vėliau dūminį paraką pradėta naudoti visai naujoje srityje - sprogdinimo darbams šachtose kasant rūdas.

Sprogstamosios medžiagos yra labai svarbios ir šiuolaikinėje technikoje. Visų pirma sprogstamosios medžiagos skiriasi nuo kitų medžiagų savo sudėtimi: jose yra ir degioji dalis, ir deguonis. Todėl jos gali degti labai greitai be išorės deguonies susidarant labai dideliems šimtų tūkstančių atmosferų slėgiams. Staigus didelių slėgių atsiradimas veikia aplinką kaip galingas smūgis, kurio neatlaiko jokia patvari medžiaga. Smūginės bangos veikimas ir lemia sprogstamųjų medžiagų panaudojimą kasyboje aplinkai griauti, taip pat įvairiuose artileriniuose šaudmenyse, aviacijos bombose, įvairios paskirties minose, torpedose, sprogstamuosiuose užtaisuose.

Atskira sprogstamųjų medžiagų klasė yra svaidančiosios sprogstamosios medžiagos, arba parakai, naudojami kaip užtaisas šaunamajam ginklui. Svaidančiosios sprogstamosios medžiagos nesprogsta, tik sąlygiškai lėtai dega. Šiuo atveju pasiekiami gerokai mažesni negu sproginimo metu slėgiai, ne daugiau kaip keletas tūkstančių atmosferų. Šis degimas, kaip ir sproginimas, vyksta be oro deguonies. Degimo greitis reguliuojamas keičiant parako grūdelių dydį ir formą.

Taigi sprogstamųjų medžiagų veikimo esmė yra degimas ir sproginimas.

ĮVADAS

Vykstant visuomenės raidai, žmogaus darbas vis labiau buvo keičiamas mašinos darbu. Mašina ne tik palengvino žmogaus darbą, bet ir išplėtė jo galimybes.

Tačiau mašina ne visada yra efektyvus žmogaus darbo pakaitas. Griovimo darbai kasyboje, žaliavų gavyboje, statybose, taip pat karyboje atliekami sprogdinimais.

Sprogimas yra labai staigus potencinės energijos, esančios sprogstamojoje medžiagoje, išsiskyrimas. Sprogimo metu dėl labai didelio energijos išsiskyrimo greičio pasiekiamas ypač didelis galingumas.

Sprogstamoji medžiaga yra toji darbo priemonė, kurios minimalaus kiekio ir tūrio pakanka didelei galiai pasiekti. Ši sprogstamųjų medžiagų savybė ir nusako jų panaudojimo karyboje ir liaudies ūkyje tikslingumą.

Karyboje sprogstamosiomis medžiagomis aprūpinami šaudmenys, kuriems sprogas susidaro didelio slėgio dujos, griaunančios viską, kas kontaktuoja su užtaisu. Be to, dujos ore arba kt. aplinkoje kelia smūginę bangą, kuri griauna savo kelyje visus kliuvinius, o oras, sujudintas smūgine banga, baigia smūgio pradėtą griovimą. Tuo pagrįstas vadinamųjų smūginių (fugasinių) šaudmenų poveikis.

Skeveldrinio veikimo šaudmenyse sprogimas suskaldo metalinį korpusą, o jo skeveldros, skrisdamos dideliu greičiu, sunaikina taikinį.

Kariniais tikslais sprogstamosios medžiagos (SM) naudojamos reaktyvinėje ir vamzdinėje artilerijoje, aviacijos bombose, minosvaidinėse ir prieštankinėse minose, užtvarese, jūros minose, torpedose ir giluminėse bombose.

Pagrindinis sprogstamųjų medžiagų vartotojas yra kasybos pramonė. SM naudojamos naudingųjų iškasenų telkiniui atidengti, paruošiamojo kirtimo darbuose, žaliavinėms uolienoms atskelti šachtose, rūdos kasyklose, karjeruose.

Šiuo metu tik labai minkštos uolienos, pavyzdžiui, smėlis arba molis, išgaunamos be sprogstamųjų medžiagų – ekskavatoriais, skreperiais ir kt. mašinomis. Apskritai sprogstamųjų medžiagų reikšmė ūkyje tokia didelė, kad be jų sunku įsivaizduoti šiuolaikinę gamybą.

Dėl sprogimo energijos palyginti aukštos kainos, ypač kai SM plačiai taikomos pramonėje, labai svarbu šią energiją efektyviai panaudoti. Tai nėra paprastas uždavinys. SM panaudojimo sritys yra labai įvairios, atitinkamai turi būti panaudotos ir skirtingos SM savybės.

Cheminių junginių, naudojamų kaip sprogstamosios medžiagos arba sudarančių sprogstamąjį mišinį, skaičius nėra didelis. Todėl būtina mokėti iš nedaug

turimų komponentų paruošti sprogstamąsias medžiagas, turinčias pačių įvairiausių sprogdinamųjų savybių, atitinkančių įvairius sprogdinimo technikos reikalavimus. Tam reikia žinoti, kaip sprogstamosios medžiagos veikimas priklauso nuo jos sudėties, nuo jos energetinių, fizikocheminių ir fizikomechaninių komponentų ir jų mišinių savybių. Labai svarbus yra kiekvieno komponento susmulkinimo laipsnis, jų sumaišymas, SM tankis, užtaiso forma ir dydis.

Norint sėkmingai valdyti sprogimą, reikia gerai išmanyti sprogimo vyksmą, dėsningumus ir jo mechaninį poveikį įvairiomis sąlygomis.

Esminė, o kartais ir svarbiausioji sprogstamosios medžiagos panaudojimo galimybė susijusi su jos jautrumu. Geriausio sprogdinamojo veikimo sprogstamoji medžiaga kartais technikoje negali būti panaudota, jeigu ji sprogsta lengvai sutrenkus, ją patyrus arba nedaug pašildžius.

Didelę praktinę reikšmę turi sprogstamųjų medžiagų patvarumas jas sandėliuojant. Juk sprogstamoji medžiaga naudojama ne ką tik susintetinta, bet tik po kurio laiko, kartais net po kelerių metų. Todėl SM neturi keisti savo savybių sandėliavimo metu.

Viena svarbiausių SM charakteristikų, nusakančių jų patvarumą, yra lėto cheminio virsmo, kuris vyksta visose sprogstamosiose medžiagose, greitis ir pobūdis. Šio virsmo greitis priklauso nuo temperatūros. Šildant sprogstamąją medžiagą cheminis virsmas greitėja ir tai gali sukelti užsiliepsnojimą ir degimą.

Svarbus yra ir SM gebėjimas degti, nes juo pagrįstas parakų svaidomasis veikimas. Tam tikromis sąlygomis degimas gali virsti sprogimu. Norint išvengti parako sprogimo šaudmens lizde, reikia išmanyti apie degimo pastovumą ir mokėti jį reguliuoti. Griaunamiesiems sprogimams gamyklose ir sandėliuose išvengti būtina apriboti SM degimo proceso galimybę.

Taigi, norint efektyviai ir saugiai gaminti bei naudoti sprogstamąsias medžiagas, būtina žinoti:

ryšį tarp SM sudėties, jų fizikocheminių, fizikomechaninių savybių ir SM sprogdinamojo poveikio,

degimo ir sprogimo atsiradimo sąlygas ir mechanizmą įvairiai veikiant sprogstamąją medžiagą,

SM patvarumą sandėliavimo metu,

trijų pagrindinių SM virsmo stadijų (1 – lėto cheminio virsmo, 2 – degimo ir 3 – sprogimo) mechanizmus ir charakteristikas.

Šių klausimų nagrinėjimas ir sudaro sprogstamųjų medžiagų teorijos pagrindą.

I SKYRIUS. SPROGSTAMŲJŲ MEDŽIAGŲ TEORIJA

Sprogstamųjų medžiagų teorija – tai mokslo apie sprogstamąsias medžiagas dalis, tirianti sprogstamojo virsmo procesų mechanizmus, dėsninumus ir sprogstamųjų medžiagų savybes. Norint racionaliai panaudoti sprogstamąsias medžiagas praktiškai, reikia susipažinti su jų teorija.

1. Bendra sproginimo charakteristika

1.1. Sproginimo reiškinys ir rūšys

Sproginimas – tai labai greitas, žaibiškas didelio energijos kiekio išsiskyrimas mažame kai kurių medžiagų tūryje. Jo priežastis yra ypač greitas fizikinis ir cheminis medžiagos pokytis, plintantis visame sprogstamosios medžiagos tūryje 2-8 km/s greičiu. Sproginimo metu susidaro didelis kiekis įkaitusių aukšto slėgio dujų, garų ir kitų degimo produktų, kurie plėsdamiesi atlieka mechaninį darbą – didele jėga išjudina tūrį supančią materiją.

Dujų tūrio santykis iki ir po sproginimo sąlygoja sproginimo proceso metu atliekamą darbą.

Esminis sproginimo bruožas yra staigus ir smarkus slėgio padidėjimas sproginimo aplinkoje. Šuoliškas sproginimo produktų tūrio ir slėgio padidėjimas yra tiesioginė griaunamoji (ardomoji) sproginimo poveikio priežastis. Išorinis sproginimo požymis – didesnis ar mažesnis garso efektas.

Sproginimo sąvoka siaurąja prasme – tai medžiagos ypač greito cheminio virsmo procesas, kurį lemia šuoliškas didelio įkaitintų dujų tūrio susidarymas ir staigus šilumos išsiskyrimas, dėl kurio cheminės reakcijos šiluminė energija virsta mechaniniu darbu.

Medžiagos, gebančios sprogti dėl išorinio poveikio, vadinamos sprogstamosiomis medžiagomis (toliau SM).

Galimos kelios skirtingos staiga dujų arba garų išsiplėtimo priežastys. Skiriami fizikiniai, cheminiai ir branduoliniai sproginimai.

1. Jeigu sproginimo metu vyksta tik fizikiniai medžiagos pokyčiai, tai tokie sproginimai vadinami fizikiniais sproginimais. Pavyzdžiui, tai indo su suslėgtomis dujomis sproginimas, sproginimas skystos angliarūgštės ir suspausto oro pagalba, garo katilų, balionų su suskystintomis dujomis sproginimas. Plečiantis dujoms plyšta indo sienelės, besiveržiančios dujos suardo indą ir suteikia skeveldroms didelį pagreitį, ir dėl to griauunami ar pažeidžiami aplinkiniai daiktai.

2. Sprogimai, vykstantys dėl greitos cheminės reakcijos, vadinami cheminiais sproginiais. Greita egzoterminė cheminė reakcija ir išsiskiriantis didelis kiekis suslėgtų dujų arba garų bei 800-1400 kcal/kg šilumos yra cheminio sproginio sąlyga. Pavyzdžiui, dūminio parako sproginimą sukelia kalio salietros, sieros ir anglies cheminė reakcija, kurios metu susidarę dujiniai produktai įkaista iki aukštos temperatūros (reakcija egzoterminė) ir besiplėsdami atlieka mechaninį darbą. SM, metano, anglies dulkių sproginiai priskiriami cheminiams sproginams.

3. Branduolinių reakcijų sukeliama sproginiai vadinami branduoliniais. Branduolinės reakcijos metu vyksta grandininės branduolių dalijimosi ir naujų elementų susidarymo reakcijos, išskiriančios labai didelius šilumos kiekius. Branduolinio sproginio metu atominė energija gali išsiskirti dviem būdais: 1) sunkiesiems branduoliams virstant lengvaisiais branduoliais (radioaktyvusis skilimas ir atomų branduolių dalijimasis); 2) sunkiesiems branduoliams susidarant iš lengvųjų branduolių (branduolių susijungimas ir naujų atominių branduolių susidarymas). Pavyzdžiui, termobranduolinio sproginio metu iš sunkiojo vandenilio susidaro helis. Branduolinių ir termobranduolinių sproginų metu sprogstamosios medžiagos masės vienetas išskiria energijos milijonus kartų daugiau nei cheminių sproginų metu: išskiria $1,6 \cdot 10^{10}$ kcal/kg šilumos branduolinio ir 10^{11} kcal/kg šilumos termobranduolinio sproginio metu, o chemiškai sprogu sprogstamajai medžiagai vidutiniškai išskiria 10^3 kcal/kg šilumos. Branduoliniai sproginiai yra stipriausi iš šiuo metu žmonijai žinomų sproginų.

Šiame leidinyje bus nagrinėjami tik cheminiai sproginiai ir sprogstamosios medžiagos. Karjeruose SM sprogdinamos cheminiais būdais.

1.2. Sproginio stadijos

Sproginas vyksta dviem stadijomis.

Pirma stadija: tam tikra energija virsta suspaustų dujų energija. Baliono su suspaustomis dujomis atveju pirmoji stadija yra, kai variklio elektrinė arba mechaninė energija baliono pripildymo metu virsta stipriai suspaustų dujų energija. Dūminio parako sproginio pavyzdyje pirmoji stadija – labai greitai vykstanti egzoterminė cheminė reakcija, dėl kurios susidaro stipriai suspaustos dujos ir garai.

Antra stadija: stipriai suslėgtų dujų ir garų šuoliškas staigus išsiplėtimas, kuomet atliekamas mechaninis darbas.

1.3. Sprogimo formos

Homogeninis sproginimas vyksta tuomet, kai tolygiai šildant visą SM masę, pasiekiami užsiliepsnojimo arba sproginimo temperatūra ir vienu metu visame SM tūryje prasideda sproginimo procesas.

Savaime plintantis sproginimas vyksta tuomet, kai, prasidėjęs vienoje SM užtaiso dalyje, sproginimas išplinta visame SM tūryje. Savaime plintantis sproginimas vyksta esant virsmo frontui, vadinamajai siaurai intensyvios cheminės reakcijos zonai, tam tikru momentu skiriančiai reakcijos produktus nuo dar nesureagavusios pradinės medžiagos. Reakcijos fronto poslinkio nuotolis per laiko vienetą vadinamas sproginimo virsmo plitimo greičiu.

1.4. Savaime plintančio sproginimo virsmo rūšys

Vieno SM sluoksnio šilumos perdavimo kitam mechanizmas sukelia dvi savaime plintančio sproginimo virsmo rūšis: degimą ir detonavimą.

Degimo metu šiluma, išsiskirianti reakcijos zonoje, perduodama artimiausiam SM sluoksniui ir sužadina jame intensyvią cheminę reakciją. Šis procesas pasluoksniui plinta visame SM tūryje.

Atmosferos slėgyje šis cheminis virsmas plinta kelių milimetrų per sekundę greičiu. Plitimo greitis labai priklauso nuo aplinkos, kurioje vyksta procesas, slėgio. Didėjant aplinkos slėgiui, degimo plitimo greitis didėja.

Degimas atviroje aplinkoje negali atlikti mechaninio darbo ir nesukelia garso efektų. Uždaroje aplinkoje, pavyzdžiui, šaunamojo ginklo šovinio tūtelėje, šūvio metu degimo procesas vyksta gana energingai: prasidėjęs degimo procesas sukelia slėgio augimą, kuris savo ruožtu skatina degimą – sukliamas lavininis procesas, kuris nutrūksta visiškai sudegus parakui. Aukšto dujų slėgio veikiama kulka arba sviedinys, sparčiai greitėdami, slenka vamzdžiu, įvyksta šūvis, kurio garso efektą sukelia dideliu greičiu iš vamzdžio išsiveržusios suslėgtos dujos. Degimui uždaroje aplinkoje būdingas gana greitas, bet ne staigus slėgio padidėjimas iki kelių tūkstančių atmosferų.

Detonavimo metu SM cheminio virsmo plitimo mechanizmas kitoks – energija iš vieno SM sluoksnio kitam perduodama smūgine banga. Cheminis virsmas plinta medžiagoje kelių tūkstančių metrų per sekundę greičiu.

Detonavimui būdingas staigus šuoliškas slėgio augimas ir labai staigus aplinkos griovimas.

Palankiomis sąlygomis kartais SM degimo greitis ima didėti ir, pasiekęs tam tikrą ribą, pakinta cheminio virsmo mechanizmas – atsiranda smūginė banga. Smūginės bangos greitis ir atitinkamas detonavimo greitis auga iki tam tikros ri-

binės reikšmės. Tokiu būdu sprogstamojo virsmo, vykstančio pagal detonavimo mechanizmą, greitis išauga nuo minimalios iki ribinės pastovios reikšmės.

1.5. Sąlygos cheminiam sproгимui įvykti

Galimybę cheminiam sproгимui įvykti lemia trys veiksniai:

1. *Reakcijos egzotermiškumas.* Sprogus medžiagai, mechaniniam darbui atlikti būtina suvartoti ekvivalentinį šiluminės energijos kiekį. Cheminės reakcijos šiluma yra energijos šaltinis. Jei vyksta endoterminė reakcija, t.y. medžiagos cheminiam virsmui įvykti energija suteikiama iš išorės, tuomet toks virsmas nebus sproгимas. Sprogstamosiomis medžiagomis gali būti tokios, kurių cheminio virsmo metu išsiskiria šiluma.

2. *Dujinių medžiagų susidarymas cheminio virsmo metu.* Vykstant sproгимui cheminės reakcijos šiluma virsta mechaniniu darbu. Kaip ir kiekvienoje šiluminėje mašinoje šiam virsmui būtinas energijos nešėjas – darbinė medžiaga – suslėgtos dujos arba garai. Jeigu vykstant cheminiam virsmui nesusidaro dujos arba garai, tai sproгимas neįvyksta.

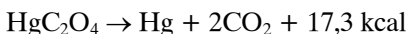
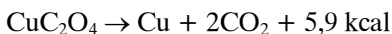
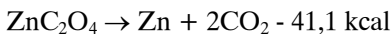
3. *Didelis cheminės reakcijos greitis.* Ši sąlyga susijusi su pirmomis dviem: reakcijos egzotermiškumas užtikrina greitą temperatūros kilimą, o dėl reakcijos produktuose esančių dujų ar garų reakcija pasibaigia anksčiau, negu pastarieji pradės plėstis ir sklaidyti nesureagavusios medžiagos daleles.

Cheminis virsmas tampa sproгимu dėl visų šių trijų veiksnių sąveikos. Labai svarbus yra proceso greitis, kuris, nelygu kokios sprogstamosios medžiagos naudojamos, svyruoja nuo kelių centimetrų iki tūkstančių metrų per sekundę. Parako degimo greitis šovinio tūtelėje – apie 0,3 m/s, o SM detonavimo greitis siekia 8400 m/s.

Didelis sproгимo proceso greitis lemia didelę sprogstamųjų medžiagų galią, o tai ir yra vertingiausia jų savybė.

Proceso egzotermiškumo reikšmė yra tokia svarbi, kad net galiojant dviem anksčiau išvardytoms sąlygoms (t.y. procesas vyksta dideliu greičiu ir susidaro dujiniai produktai) cheminiam sproгимui įvykti būtinas ir reakcijos egzotermiškumas. Jeigu medžiagos cheminiam virsmui reikalingas nuolatinis šilumos tiekimas iš aplinkos, tai sproгимo nebus.

Pavyzdžiui, skylant įvairiems oksalatams vyksta reakcijos:



Pirmoji reakcija vyksta kaitinant, todėl sproginimas neįvyks; antrosios reakcijos metu išsiskiria nedaug šilumos, todėl šios reakcijos virsmas yra tarpinio pobūdžio; trečioji reakcija akivaizdžiai sprogstamoji.

Šilumos kiekis, išsiskiriantis sprogstamojo virsmo metu (1 lentelė), yra svarbiausia sprogstamosios medžiagos charakteristika.

1 lentelė

Kai kurių sprogstamųjų medžiagų sproginimo šiluma

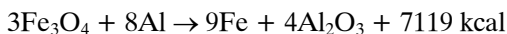
Sprogstamoji medžiaga	Qv, kJ/kg	Sprogstamoji medžiaga	Qv, kJ/kg
Parakas (piroksilininis)	3198	Pikro rūgštis	4560
Balistas (40% nitroglicerolio)	4580	Trotilas	4180
Piroksilinas (13,3% azoto)	4350	Amatolas 80/20	4055
Nitroglicerolis	6250	Gyvsidabrio fulminatas	1736
Tenas (pentaeritrolis)	5850	Švino azidas	1547
Heksogenas	5440	Parakas (dūminis)	2780
Tetrilas	4560	Švino stiftnatas	1880

Egzotermiškumo sąlyga yra būtina, bet nepakankama sproginimui įvykti.

Daug reakcijų vyksta dideliu greičiu išsiskiriant dideliu šilumos kiekiu, tačiau šios reakcijos nėra sprogstamosios. Pavyzdžiui, geležies sulfido susidarymo reakcija



arba termitinė reakcija



vyksta be sproginimo, nes nesusidaro jokie dujiniai produktai, nors šilumos kiekio, išsiskiriančio antrosios, vadinamosios terminės reakcijos metu, pakanka reakcijos produktams įkaitinti iki 2500°C.

Vadinasi, dujinių produktų susidarymas yra būtina sąlyga sproginimui įvykti. Greitai besiplečiančios įkaitintos dujos yra tiesioginiai agentai, šiluminę energiją paverčiantys mechaniniu darbu.

Išvardyti trys pagrindiniai veiksniai cheminiam sproginimui įvykti - cheminės reakcijos egzotermiškumas, dujinių produktų susidarymas ir didelis cheminės reakcijos greitis, - apibūdinantys sproginimo procesą, gali turėti skirtingas reikšmes ne tik skirtingoms sprogstamosioms medžiagoms, bet ir tai pačiai sprogstamajai medžiagai, nelygu kokios yra kitos sąlygos.

Įvairių sprogstamųjų medžiagų sproginimo metu išvardyti pagrindiniai veiksniai kinta ribose:

1) išsiskiriančios šilumos kiekis sprogu 1 kg švino azido - 1547 kJ, o sprogu 1 kg heksogeno - 5440 kJ (gali skirtis 4-5 kartus);

2) išsiskiriančių dujinių sproginimo produktų tūris, sprogu 1 kg dūminio parako - 280 l, o sprogu 1 kg piroksilino - 765 l (gali skirtis 3 - 4 kartus);

3) sprogstamojo virsmo greitis gali skirtis tūkstančius ir daugiau kartų, pavyzdžiui, parakų degimo greitis - keli centimetrai per sekundę, briezantinių SM - tūkstančiai metrų per sekundę.

1.6. Sproginimo energija ir galia

Sprogstamųjų medžiagų griaunantysis poveikis, arba griovimas, gali būti labai didelis. Tai daugeliu atvejų nusako jų naudojimo tikslingumą arba net būtinumą. Tuomet iškyla natūralus klausimas - kas gi lemia šį griaunantįjį poveikį?

Manoma, kad pagrindinė sproginimo griaušančiojo poveikio priežastis yra milžiniški energijos ištekliai, kurie tartum yra sprogstamojoje medžiagoje. Atliksime paprastus apskaičiavimus ir pamatysime tikrąjį vaizdą.

2 lentelė

Energijos, išsiskiriančios sudegus kurui ir sprogu sprogstamosioms medžiagoms, kiekis masės vienetui

Medžiaga	Degimo šiluma, kJ/kg	Sproginimo šiluma, kJ/kg
<i>Kuras</i>		
Medis	18841	
Antracitas	33494	
Benzinas	41868	
<i>Sprogstamoji medžiaga</i>		
Dūminis parakas		2931
Trotilas		4187
Nitroglicerolis		6280

2 lentelėje pateikti kuro degimo šilumos ir SM sproginimo šilumos kiekiai.

Lygindami šios lentelės duomenis, mes matome, kad sprogu 1 kg nitroglicerolio išsiskiria energijos 5,3 karto, o sprogu 1 kg trotilo – 8 kartus mažiau nei sudegus 1 kg antracito.

Tačiau šitaip lygindami degimo ir sproginimo šilumas masės vienetui mes neįskaičiavome deguonies kiekio, kuris reikalingas degimui. Sprogstamoji medžiaga sproginimui eikvoja deguonį, esantį pačioje sprogstamojoje medžiagoje. Todėl teisingiau ir degimo šilumą kuro masės vienetui

skaičiuoti įvertinant reikalingą deguonies kiekį. Be to, norėdami vaizdžiau parodyti kuro ir sprogstamųjų medžiagų energiją ir sprogimo galią, pateiksimė duomenis didesniai sprogstamųjų medžiagų ir kuro rūšių skaičiui (3 lentelė).

3 lentelė

Sprogstamųjų medžiagų sprogimo ir kuro degimo šilumos kiekiai

Medžiagos pavadinimas	Sprogimo šiluma		Medžiagos pavadinimas	Degimo šiluma	
	kJ/kg	kJ/l		kJ/kg	kJ/l
<i>Sprogstamoji medžiaga</i>			<i>Kuras</i>		
Dūminis parakas	2931	3517	Medis	7955	19,68
Trotilas	4187	6490	Antracitas	9211	18,00
Trinitroglicerolis	6280	10048	Benzinas	9630	17,58
Trinitrorezorcinolis	9688	16760	Metanas	54445	12,96
Pikro rūgštis	11254	20370	Etanas	50816	13,63
Trinitrobenzenas	13054	22023	Butanas	48810	14,04
Pioksilinas	4295	4328	Heptanas	47911	14,25
Trinitromezitilenas	18430	28935	Benzenas	41880	16,22

Įvertinus deguonies kiekį, sunaudotą kuro degimui, ir šitaip lyginant, kuro (medžio, antracito, benzino) degimo šilumos ir sprogstamųjų medžiagų (dūminio parako, trotilo, trinitroglicerolio) sprogimo šilumos skirtumas tapo mažesnis, tačiau kuro energija masės vienetui didesnė nei sprogstamųjų medžiagų energija.

Vadinasi, sprogimo milžinišką griaunantįjį poveikį lemia ne tik didelė išsiskirianti energija. Tikroji jo priežastis yra tai, kad sprogimo energija išsiskiria nepaprastai greitai. 1 kg benzino automobilio variklyje sudega per 5-6 min., o 1 kg sprogstamosios medžiagos sprogimas vyksta apie 10^{-5} sekundės. Sprogimo metu energija išsiskiria šimtais milijonų kartų greičiau nei kuro degimo metu.

1 l mišinio - kuro ir degimui reikalingo deguonies kiekio - degimo šilumos ir 1 l sprogstamųjų medžiagų sprogimo šilumos palyginimas pateiktas 3 lentelėje. Čia akivaizdžiai matome, kad kuro energija tūrio vienetu 200 - 300 kartų, o kai kuriais atvejais – 1500-2000 kartų mažesnė už SM energiją. Taigi skystos arba kietos sprogstamosios medžiagos energija yra koncentruota labai mažame tūryje.

Didelę sproginimo galią visų pirma lemia ypač trumpas energijos išsiskyrimo laikas; pati energija ne tokia jau didelė.

Darytina išvada, kad sprogstamąsias medžiagas yra tikslinga naudoti tik tais atvejais, kuomet reikalinga ypač didelė galia per labai trumpą laiką. Siekiant tokio poveikio ilgesnį laiką būtų reikalingi milžiniški SM kiekiai. Norint gauti amonito šovinio sproginimo galią per tris paras, reikėtų susprogdinti 1 mln. t sprogstamųjų medžiagų – daugiau nei SM metinės sąnaudos kasyboje viso pasaulio mastu.

Taigi SM nepakeičia kitų energijos šaltinių. SM panaudojimas leidžia koncentruoti energiją laike ir erdvėje tokiu laipsniu, kokio negalima pasiekti kitais būdais.

Didelę galią turi sprogstamosios medžiagos, naudojamos svaidymo tikslais – parakai. Sprogstamąsias medžiagas panaudoti svaidymui tikslinga tik tais atvejais, kai reikia pasiekti didelę galią nepaisant aukštos tokios energijos kainos.

2. Sprogstamųjų medžiagų klasifikavimas

2.1. Reikalavimai, taikomi sprogstamosioms medžiagoms

Šiuo metu žinoma labai daug sprogstamųjų medžiagų, tačiau ne visos yra techniškai pritaikomos. Kai kurios SM neatitinka pagrindinių reikalavimų, keliamų norint jas praktiškai panaudoti.

Pagrindiniai reikalavimai, nustatantys sprogstamųjų medžiagų tinkamumą praktiniam panaudojimui, yra šie:

1. Pakankamas galingumas (energijos impulso kiekis), užtikrinantis pakankamą svaidomąjį arba skaldantįjį veikimą.

2. Sprogstamosios medžiagos jautrumo išoriniam poveikiui ribos, užtikrinančios saugumą naudojant ir lengvą sproginimo inicijavimą (sužadimą).

3. Pakankamas patvarumas, t.y. sandėliavimo metu turi nepakisti pradinės fizinės ir cheminės savybės, taigi ir sprogstamosios charakteristikos.

4. Pradinių medžiagų ir žaliavų prieinamumas, nesudėtinga ir saugi SM gamybos technologija, žema kaina bei pakankamas ekonomiškumas.

5. Specialūs reikalavimai, susiję su konkrečiomis atskirų SM grupių praktinio panaudojimo sąlygomis, pavyzdžiui: sprogstamųjų medžiagų, naudojamų šaudmenims užtaisyti užpylimu, gebėjimas lydėtis neskylant; kasyboje – vykdant požeminius sprogdinimo darbus šachtose sproginimo

metu neturi susidaryti nuodingų dujų; parakų gamyboje – parakų neliepsniškumas (gebėjimas degti be liepsnos), ir t.t.

Visi šie išvardyti reikalavimai ypač apriboja skaičių kovinių sprogstamųjų medžiagų, panaudojamų karyboje.

2.2. Sprogstamųjų medžiagų klasės

Pagal savo fizikinę būseną SM gali būti: 1) kietos medžiagos arba mišiniai (heksogenas, amonio salietra+trotilas, ir t.t.); 2) skystų ir kietų medžiagų mišiniai (amonio salietra+skysti degalai, skysti nitroestriai+amonio salietra, skystas deguonis+kieti degalai, ir t.t.); 3) dujų mišiniai (metanas+oras, acetilenas+deguonis, ir t.t.); 4) kietų ar skystų medžiagų mišiniai su dujomis (anglies, medžio ir kt. organinės dulkės, žibalo tiškai, benzino mišiniai su oru ir t.t.); 5) skystų medžiagų mišiniai (tetranitrometanas+benzenas, azoto oksidas N_2O_4 +dyzelinis kuras, ir t.t.).

Praktiškai kaip SM naudojamos pirmos dvi grupės, tačiau plačiausiai – kietųjų medžiagų sprogstamieji mišiniai. Sprogstamajam gręžimui naudojami skystų komponentų SM mišiniai.

Sprogstamosios medžiagos pagal poveikį aplinkai ir panaudojimo sritis skirstomos į 4 grupes:

I grupė – inicijuojančiosios (pirminės) sprogstamosios medžiagos.

II grupė – brizantinės, arba skaldančiosios (antrinės), sprogstamosios medžiagos.

III grupė – svaidančiosios sprogstamosios medžiagos, arba parakai.

IV grupė – specialūs pirotechniniai mišiniai.

Kiekvienai šių sprogstamųjų medžiagų grupei yra būdingas tam tikras sprogstamojo virsmo režimas (degimas ar detonacija) ir tam tikros jo sužadavimo sąlygos.

I grupė – inicijuojančiosios SM (lot. *initum* – pradžia). Šios medžiagos dažnai vadinamos pirminėmis, nes jos naudojamos kitų sprogstamųjų medžiagų sprogstamajam virsmui sužadinti. Inicijuojančiųjų SM sprogstamasis virsmas sužadinamas palyginti nedideliu mechaninės arba šiluminės energijos impulsu (tai smūgis, trintis, įdūris, liepsna), kuris per labai trumpą laiką perauga į greitai didėjančią iki maksimumo cheminį virsmą visame inicijuojančiosios medžiagos tūryje.

Inicijuojančiųjų SM pagrindinė sprogstamojo virsmo rūšis yra detonavimas, t.y. smūginės bangos susidarymas. Įprastomis sąlygomis tik nedideli kiekiai šių medžiagų gali degti nedetonuodami. Inicijuojančiosiomis SM užtaisomi padegimo kapsulės bei detonatoriai.

Svarbiausieji šios grupės atstovai:

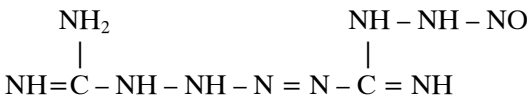
1. Fulminato rūgšties CNOH sunkiųjų metalų druskos, pavyzdžiui, gyvsidabrio fulminatas $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, sidabro fulminatas AgOCN .

2. Azoto vandenilio HN_3 rūgšties dariniai, pavyzdžiui, sidabro azidas AgN_3 , ciano triazidas $\text{C}_3\text{N}_3(\text{N}_3)_3$, švino azidas $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$.

3. Stifno rūgšties - trinitrorezorcinolio $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_2$ sunkiųjų metalų druskos, vadinamos stifnatais, pavyzdžiui, švino stifnatas $\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Pb}\cdot\text{H}_2\text{O}$ arba Pb TNR .

4. Tetrazenas $\text{C}_2\text{H}_8\text{ON}_{10}$ – tai sutrumpintas tetrazeno

$\text{NH} = \text{N} - \text{NH} - \text{NH}_2$ azoto vandenilio darinys:



Tai guanilnitrozo- arba aminoguaniltetrazenas.

5. Įvairūs kapsuliniai mišiniai padegimo bei sprogdinimo kapsulėms užtaisyti – gyvsidabrio fulminato, kalio chlorato ir stibio sulfido mišiniai. Užsiliepsnojantys mišiniai degdami duoda liepsnos spindulį, kuris uždega parako užtaisus ir kt. objektus.

II grupė – brizantinės SM (pranc. *brisant* – skaldantis) naudojamos įvairių šaudmenų, skaldančių, griauinančių aplinką, ir sprogstamųjų užtaisų gamybai. Šios grupės SM sprogstamajam virsmui yra būdingas detonavimas, kuris atsiranda dėl išorinio energijos impulso, dažniausiai sprogas nedideliam inicijuojančių sprogstamųjų medžiagų kiekiui. Pavyzdžiui, apie 1 g ugninio detonatoriaus sprogimas inicijuoja kelių kilogramų sprogstamojo užtaiso sprogamą. Brizantinės SM gali degti, tačiau esant palankioms sąlygoms degimas gali pereiti į detonavimą arba į sprogamą. Brizantinių sprogstamųjų medžiagų detonacijai sužadinti naudojamos inicijuojančios medžiagos. Skirtingai nuo inicijuojančių medžiagų, kurių detonacija sužadinama nedideliu išoriniu energijos impulsu, brizantinių medžiagų detonacijos tokiu būdu sužadinti negalima. Todėl brizantinės sprogstamosios medžiagos dar vadinamos antrinėmis sprogstamosiomis medžiagomis.

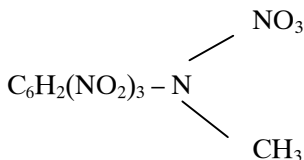
Šios grupės SM gali būti homogeninės (vienalytės) ir nehomogeninės, t.y. mechaniniai mišiniai.

Pagal savo cheminę prigimtį ir sudėtį visos brizantinės sprogstamosios medžiagos, kurios gali būti homogeninės ir nehomogeninės (mišiniai), skirstomos į 3 klases. 1-os ir 2-os klasės SM yra homogeninės, o 3-ios - nehomogeninės.

1 klasė. Nitrojunginiai. Jie sudaro pagrindinę brizantinių sprogstamųjų medžiagų klasę.

Aromatinės eilės:

1. Trinitrotoluenas (TNT) $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$, arba trotilas.
2. Trinitroksilenas, arba ksililas, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$.
3. Trinitrofenolis, arba pikro rūgštis $C_6H_2OH(NO_2)_3$, kitaip dar vadinama melinitu.
4. Trinitrofenilmetilnitroaminas, arba tetrilas



5. Dinitrobenzenas $C_6H_4(NO_2)_2$.

Nitrojunginių klasei priklauso taip pat nitroaminų eilės dariniai.

6. Ciklotrimetilnitrinitroaminas, arba heksogenas, $(CH_2NNO_2)_3$ arba $C_3H_6O_6N_6$.

7. Ciklotetrametilnitrinitroaminas, arba oktogenas, $(CH_2NNO_2)_4$ arba $C_4H_8O_8N_8$.

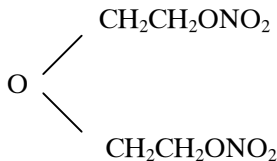
Praktiškai naudojami nitrojunginių lydiniai, pvz., trotilo su dinitro-naftalenu, heksogenu arba ksililu, ir mechaniniai kai kurių nitrojunginių arba jų lydinių su kitomis medžiagomis arba su Al milteliais mišiniai.

2 klasė. Nitratai, arba nitroesteriai. Tai alkoholių ar angliavandenilių nitratai, arba azoto rūgšties esteriai.

1. Esteriniai angliavandenilių nitratai. Šių sprogstamųjų junginių svarbiausias atstovas yra celiuliozės nitratai, dažniausiai vadinami nitroceliulioze. Pagal turimą azoto kiekį nitroceliulioziniai junginiai skirstomi į koloksilinus (11,5-12,0% azoto) ir piroksilinus (>12,05 azoto).

2. Esteriniai alkoholių nitratai:

- a) glicerolio trinitratas, arba nitroglicerolis, $C_3H_5(ONO_2)_3$;
- b) dietilendiglikoldinitratas, arba nitroglikolis



- c) pentaeritritetranitratas, arba tenas, $C(CH_2ONO_2)_4$.

1-os ir 2-os klasės visi pavieniai junginiai gali būti naudojami kaip SM, todėl vadinami homogeninėmis SM.

3 klasė. Jai priskiriamos nehomogeninės sprogstamosios medžiagos, arba mechaniniai mišiniai, – tai oksidatoriaus ir sprogstamosios arba degiosios medžiagos sprogstamieji mišiniai.

1. Amonitai amonio salietros (oksidatoriaus) pagrindu:

a) amatolai, pvz., $80/20$, $60/40$, $50/50$, $40/60$ (trupmenos skaitiklis parodo amonio salietros kiekį, vardiklis – trotilo kiekį);

b) amonalai, kurių sudėtyje yra aliuminio, pvz., amonalo 82/12/6 sudėtis: 82% amonio salietros, 8% ksililo, 6% aliuminio pudros;

c) dinamonai – amonio salietros mišinys su skystais arba kietais nesprogstamaisiais degiaisiais priedais;

d) granulitai – granuluoto arba žvynų pavidalo trotilo ir granuluotos amonio salietros mišinys. Pavyzdžiui, amonitas Nr. 10 susideda iš 85% amonio salietros, 8% trotilo ir 7% smulkių pjuvenų.

2. Sprogstamieji mišiniai skystų esterinių alkoholių nitratų pagrindu (nitrogliceroliniai sprogstamieji mišiniai). Dažnai esterinis nitratas būna gelio pavidalo (dinamitai). Be alkoholių nitratų, į mišinių sudėtį įeina oksidatoriai (druskos) ir degios medžiagos.

3. Chloratiniai ir perchloratiniai sprogstamieji mišiniai, į kurių sudėtį įeina oksidatoriai chloratai $KClO_3$ ir perchloratai $KClO_4$.

Sprogstamieji mišiniai skystų oksidatorių pagrindu. Jiems priskiriami oksilikvitai ir mišiniai, turintys azoto dioksido arba koncentruotos azoto rūgšties. Oksilikvitus sudaro degus komponentas – adsorbentas, prisiimtas skysto deguonies.

III grupė. Svaidančiosios medžiagos, arba parakai. Šios grupės medžiagoms būdingas sprogstamasis virsmas yra degimas, nepereinantis į detonavimą net esant aukštiems slėgiams, susidarantiems šūvio metu. Šios medžiagos tinka suteikti kulkai arba sviediniui energijos impulsą, priverčiantį juos greitėjančiai judėti šaunamojo ginklo vamzdžio kanalu. Parakai (išskyrus dūminius) gali detonuoti ir sprogti ypatingomis sąlygomis, pavyzdžiui, panaudojus galingus detonatorius.

Parako degimui sukelti yra būtina liepsna. Pagal fizikinę ir cheminę struktūrą svaidančiosios sprogstamosios medžiagos skirstomos į 2 klases – tai nitroceliulioziniai parakai ir kietasis raketų kuras.

1 klasė. Nitroceliulioziniai parakai. Jų pagrindinė sudedamoji dalis – celiuliozės nitratai, plastifikuoti koku nors organiniu tirpikliu. Priklausomai nuo plastifikatoriaus lankumo skiriamos tokios nitroceliuliozinių parakų kategorijos:

1. Nitroceliulioziniai parakai, gaminami naudojant lakius tirpiklius (plastifikatorius), kurie pašalinami iš parako masės galutinėse gamybos stadijose. Šie parakai dar vadinami *piroksilininiais* parakais.

Artilerinio piroksilininio parako sudėtis: 95,7% piroksilino, 2% eterinio tirpiklio, 1% difenilamino ir 1,3% drėgmės.

2. Nitroceliulioziniai parakai, gaminami naudojant mažai lakius arba nelakius tirpiklius (plastifikatorius), liekančius parake. Kai naudojami mažai lakūs tirpikliai (plastifikatoriai) – daugiahidroksilių alkoholių nitratai (nitroglicerolis arba nitroglikolis), tai ši parakų kategorija vadinama *balistitais*. Balistitai būna nitrogliceroliniai arba nitroglikoliniai, atitinkantys plastifikatorių.

Balistito sudėtis: 59% koloksilino, 20-28 % nitroglicerolio (mažai lakaus), 1% stabilizatoriaus, likusi dalis – 10% – kitos medžiagos.

Panaudojus nelakius plastifikatorius tri- ir dinitrotoluena, gaunami parakai, kurių sudėtis: 68% koloksilino, 25% trinitrotolueno, 5,5% dinitrotolueno, 0,5% centralito ir 1% drėgmės.

3. Nitroceliulioziniai parakai, gaminami naudojant mišrius tirpiklius – lakius ir mažai lakius (pvz., nitroglicerolį su acetonu), vadinami *korditais*. Jų sudėtis: 35% piroksilino, 58% nitroglicerolio, 5% vazelino, 1,5% acetono ir 0,5% vandens (drėgmės).

2 klasė. Kietasis raketų kuras, gaminamas kaip oksidatorių, degiųjų ir rišamųjų medžiagų (polimerų) mišinys. Pavyzdžiui, oksidatoriais dažniausiai būna perchloratai, rečiau nitratai, kaip degalai ir rišamoji medžiaga naudojami kaučiukiniai ir dervos polimerai. Kietojo kuro charakteristikai pagerinti kartais pridedama aliuminio.

IV grupė. Pirotechniniai mišiniai - šviečiantieji, signaliniai (dieniniai ir naktiniai), trasavimo, padegamieji ir dūmijimo - naudojami specialioms šaudmenims užtaisyti. Pirotechniniai mišiniai yra oksidatorių ir degiųjų medžiagų mechaniniai mišiniai, pvz., šviečiantysis mišinys – 66% bario nitrato, 24% magnio, 10% iditolo; signalinis mišinys – 60% kalio chlorato, 25% stroncio oksalato, 12% iditolo, 3% parafino.

Pagrindinis pirotechninių mišinių cheminis virsmas yra *degimas*. Degimo metu šie mišiniai duoda atitinkamą pirotechninį efektą, tačiau daugelis pirotechninių mišinių turi ir sprogstamųjų savybių, nes susidarius palankioms sąlygoms jie gali detonuoti. Ypač tai pasakytina apie signalines ugnis, kuriose oksidatoriais naudojami chloratai.

3. Pagrindinės sprogstamųjų medžiagų charakteristikos ir jų nustatymo metodai

3.1. SM patvarumas

Sprogstamųjų medžiagų patvarumu arba stabilumu vadinamas jų gebėjimas išsaugoti nepakitusias pradines fizikines, chemines, taigi ir sprogstamąsias, savybes ilgą laiko tarpą.

Fizikinis sprogstamosios medžiagos patvarumas apibūdinamas medžiagos savybių pokyčiu dėl vykstančių grynai fizikinių procesų (garavimo, drėgmės sugėrimo ir pan.) arba fizikinių-cheminių procesų (rekrystalizacijos, eksudacijos – t.y. skystų sprogstamosios medžiagos komponentų, galinčių savaime sprogti, išsiskyrimo).

Cheminis sprogstamosios medžiagos patvarumas apibūdinamas medžiagos savybių pokyčiu normaliomis sandėliavimo sąlygomis dėl vidinių cheminių virsmų, kuriems vykstant medžiaga gali savaime užsiliepsnoti, sprogti ar netekti sprogstamųjų savybių.

Panagrinėsime kelis reiškinius, vykstančius sprogstamosiose medžiagose jas sandėliuojant.

Išgrynintasis trinitrotoluenas, arba trotilas (TNT). Sandėliuojant išgrynintą TNT daugelį metų normaliomis sąlygomis nepakinta jo fizikinės ir cheminės savybės. Šaudmenys, užtaisyti išgrynintuoju TNT, tinka naudoti ilgą laiką, jį galima saugiai sandėliuoti ištisus dešimtmečius. Cheminiu ir fizikiniu požiūriu išgrynintasis TNT yra viena stabiliausių šiuo metu pasaulyje žinomų sprogstamųjų medžiagų.

Neišgrynintasis (žaliavinis) trinitrotoluenas gaunamas gaminant TNT po rūgščių išplovimo. Jis turi 5-6% nesimetriinių trinitrotolueno izomerų, dinitrotolueno ir kitų priemaišų. Tokiu TNT užtaisytas užtaisas vasaros metu (esant temperatūrai aukštesnei nei 35°C) išskiria skystį, vadinamąjį trotilo aliejų. Dėl to užtaisas šiek tiek purėja ir težta, tačiau jokie cheminiai medžiagos pokyčiai nevyksta. Neišgrynintasis trotilas fizikiniu aspektu nėra atsparus, tačiau chemiškai – atspari medžiaga.

Amatolas 80/20 (sudėtis 80% amonio salietros ir 20% TNT) sandėliavimo metu įdrėksta dėl amonio salietros higroskopiskumo. Dėl besikartojančių sudrėkimo – išdžiūvimo procesų amatolas kietėja (susiguli, sukrenta, suzmenka), gali pakisti užtaiso tūris ir forma, tačiau joks cheminis virsmas, dėl kurio amatolas galėtų užsiliepsnoti ir sprogti, nevyksta. Vadinausi, amatolas fiziškai nepatvarus, o chemiškai - patvarus.

Sprogusis gelis (nitroglicerolis, apdorotas nitroceliuliozės geliu). Sandėliuojant įvyksta pakitimų – gali išsiskirti (eksudacija) nitroglicerolis. Per ilgesnį laiką pakinta gelio fizikinė struktūra, jis tampa skaidresnis ir elastingesnis. Be to, sprogusis gelis keičiasi chemiškai ir, esant nepalankioms sąlygoms, gali užsiliepsnoti ir sprogti.

Vadinasi, sprogusis gelis tiek fiziškai, tiek chemiškai nepatvarus.

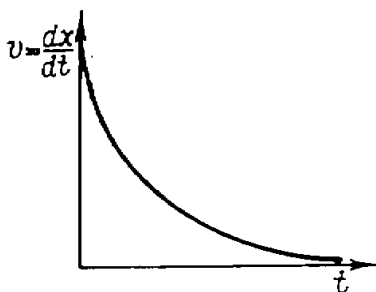
Pirotechniniai parakai sandėliavimo metu kinta: išgaruoja lakus tirpiklis, kinta parako struktūra bei vyksta cheminiai virsmai. Dėl savaiminio pirotechninio parako skilimo jis gali savaime užsiliepsnoti. Vadinasi, pirotechniniai parakai ir fiziškai, ir chemiškai nepatvarūs.

3.1.1. Terminis SM skilimas

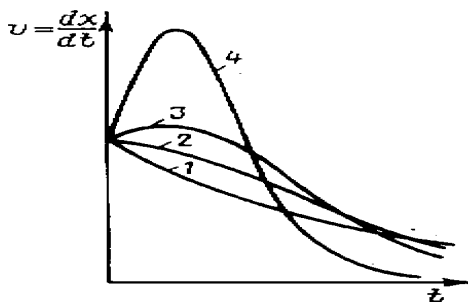
Sprogstamosios medžiagos yra nepatvarios sistemos, todėl jas sandėliuojant normaliomis sąlygomis jos lėčiau ar greičiau skyla. Mažai patvarios sprogstamosios medžiagos skyla greičiau, daugiau patvarios – lėčiau. Skilimas iš pradžių vyksta lėtai, vėliau greitėja ir medžiaga gali savaime užsiliepsnoti ar net sprogti. Didinant temperatūrą, SM skilimo greitis didėja. Daugumoje SM, temperatūrai esant šiek tiek žemesnei nei pliūpsnio (užsiliepsnojimo) temperatūra, vyksta lėtas skilimas, kuriam galioja monomolekulinės reakcijos greičio dėsnis:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x);$$

čia v – reakcijos greitis, a – pradinė medžiagos koncentracija, x – suskilusios medžiagos kiekis tam tikru momentu, koeficientas k – reakcijos greičio konstanta, priklausanti nuo temperatūros ir aktyvacijos energijos.



1 pav. Monomolekulinės reakcijos greičio kitimas



2 pav. Autokatalizinės reakcijos greičio kitimas

1 paveiksle grafiškai pavaizduota SM monomolekulinės skilimo reakcijos greičio priklausomybė nuo laiko.

Dažnai SM terminio skilimo produktai (azoto rūgštis, azoto oksidai ir kt.) veikia kaip katalizatoriai ir smarkiai pagreitina skilimą. Toks skilimo reakcijos greičio didinimas jos skilimo produktais vadinamas autokatalize. Autokatalizinės reakcijos greičio išraiškoje yra dar vienas narys, apibūdinantis katalizatoriaus veikimą:

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

čia $k(a - x)$ – monomolekulinės reakcijos greitis, k – jos reakcijos greičio konstanta, antras narys $k_1x(a - x)$ – autokatalizinės reakcijos greitis. Šios reakcijos greičio konstanta k_1 .

2 paveiksle 1 – 4 kreivės vaizduoja skilimo reakcijos greičio kitimą laiko atžvilgiu esant tai pačiai temperatūrai, tik skirtingiems $\frac{k_1}{k}$ santy-

kiams. 1 kreivė $\left(\frac{k_1}{k} = 0\right)$ vaizduoja monomolekulinį SM skilimą (skilimo produktų autokatalizinio veikimo nėra), reakcijos skilimo greitis mažėja dėl kiekio sumažėjimo. 2, 3, 4 kreivės $\left(\frac{k_1}{k} = 1; \frac{k_1}{k} = 2; \text{ ir } \frac{k_1}{k} = 5\right)$ parodo

reakcijos greičio kitimus, esant autokatalizei. Iš pradžių šis greitis didėja dėl skilimo produktų kaupimosi, pasiekia maksimumą, po to dėl pradinės sureagavusios medžiagos kiekio sumažėjimo vėl mažėja.

Užsiliepsnojimas arba plykstelėjimas. Monomolekulinio skilimo (pirminė reakcija) greitis mažėja ir gali didėti tik tuo atveju, jeigu reakcijos metu išsiskiria šiluma ir ji nepašalinama.

Autokatalizinė (antrinė) reakcija yra savaime greitėjanti, reaguojančių medžiagų nereikia šildyti ir jos greitis didėja. Jeigu abiejų reakcijų sumarinis greitis pasieks kritinę ribą ir išsiskiriančios šilumos kiekis bus didesnis negu pašalinamos, tai reaguojanti masė išils ir užsiliepsnos, arba plykstelės.

Minimali temperatūra, kai šilumos išsiskiria daugiau nei jos pašalinama ir cheminė reakcija dėl staigiai padidėjusio greičio virsta sprogitimu, vadinama pliūpsnio, užsiliepsnojimo arba plykstelėjimo temperatūra.

Užsiliepsnojimas gali įvykti ir esant santykinai mažoms temperatūroms. Čia pasireiškia priemaišų, veikiančių kaip katalizatoriai, poveikis. Pavyzdžiui, nitroglicerolis, sintezės metu kruopščiai išplautas, sandėliuojant ilgą laiką (kelerius metus) gali nekisti, jei temperatūra yra 41⁰C. Tas pats nitroglicerolis, turintis 5 % HNO₃ ir laikomas 41⁰C temperatūroje 320 min., užsiliepsnoja. Bandymas parodė, kad kurį laiką temperatūra nekinta (bandymo metu lygi 41⁰C) ir tik paskutinėmis minutėmis prieš užsiliepsnojimą pradeda didėti dėl nitroglicerolio sąveikos su likutine azoto rūgštimi.

3.1.2. Cheminio patvarumo teorija

Cheminį SM patvarumą, manoma, lemia du pagrindiniai procesai:

1. SM pirminio skilimo procesas, kurio greičiui galioja monomolekulinės reakcijos dėsniai ir kuris priklauso tik nuo temperatūros ir cheminės SM prigimties;

2. SM skilimo proceso greičio padidėjimas dėl skilimo produktų autokatalizinio poveikio. Šio proceso greitis priklauso ne tik nuo medžiagos cheminės prigimties ir temperatūros, tačiau ir nuo joje esančių priemaišų bei išorinių sąlygų. Pavyzdžiui, jei SM yra sandarioje taroje, tai dujinių skilimo produktų kaupimasis ir bus toji sąlyga, nuo kurios priklausys SM patvarumas. Tam tikromis sąlygomis SM gali užsiliepsnoti. Šie procesai gali turėti įtakos svarbių SM - aromatinės eilės nitro junginių ir alkoholių bei angliavandenilių nitratų - patvarumui.

Nitro junginių pirminio skilimo proceso konstanta yra nedidelė. Antrinės reakcijos greitis dėl autokatalizinio skilimo produktų poveikio irgi mažas. Bendras šių veiksnių poveikis yra nedidelis, taigi nitro junginiai ir nitroamino junginiai gali būti sandėliuojami daugelį metų chemiškai nepakitę. Dėl to techninės sąlygos nenumato tikrinti jų cheminį patvarumą gamybos ir sandėliavimo metu.

Alkoholių ir angliavandenilių nitratų (nitroesterių) abiejų skilimo procesų greičiai žymiai didesni negu nitro junginių. Jeigu sandėliavimo metu blogai šalinama šiluma ir išsiskiriančios dujos, o dėl to atitinkamai padidėja aplinkos slėgis ir SM temperatūra, tai autokatalizinio skilimo proceso greitis tūkstantį kartų viršija pirminio skilimo proceso greitį. Tokiomis sąlygomis gali įvykti užsiliepsnojimas ir sprogitimas. Todėl periodiškai griežtai tikrinamas nitroesterių cheminis atsparumas.

Nitroesterių pirminio skilimo proceso greičio sumažinti negalima. Tačiau autokatalizinės reakcijos, turinčios įtakos SM užsiliepsnojimui, greitį galima reguliuoti dviem būdais: visų pirma kruopščiai išplaunant priemaišas SM gamybos metu ir, antra, pridėdant stabilizatorių. Šios medžiagos su azoto oksidais sudaro cheminius junginius, stabdančius skilimo procesą.

3.1.3. Pagrindiniai veiksniai, darantys įtaką SM cheminiam patvarumui

Pagrindiniai veiksniai, darantys įtaką SM cheminiam patvarumui, yra: 1) SM cheminė struktūra; 2) priemaišų kiekis SM; 3) sandėliavimo sąlygos.

1. SM cheminė struktūra. Mažiausiai chemiškai patvarūs yra nitroesteriai, kuriuose NO_2 grupė su anglies atomu sujungta per deguonį. Gana patvarūs yra nitrojunginiai, kuriuose nitrogrupė yra tiesiogiai sujungta su anglies atomu. Nitroesteriams galioja šie jų cheminio patvarumo dėsniniai: nitroesterių cheminis patvarumas mažėja didėjant hidroksilo grupių skaičiui daugiahidroksiliuose alkoholiuose; pavyzdžiui nitroglicerolis chemiškai atsparesnis už nitroglicerolį; celiuliozės nitroesteriai su mažesniu azoto kiekiu yra chemiškai atsparesni už turinčius daugiau azoto.

2. Katalizatoriaus priemaišos ir stabilizatoriaus priedai. Kai kurios priemaišos paspartina SM skilimo procesus, tai savotiški katalizatoriai. Šiai grupei priklauso laisvųjų rūgščių pėdsakai sprogstamojoje medžiagoje.

Nitroesteriams lėtai skylant susidaro azoto oksidai NO_2 , N_2O_3 , kurie su drėgme, esančia SM arba susidaranti skilimo metu, sudaro nitrito arba azoto rūgštį. Proceso metu katalizatoriaus kiekis palaipsniui didėja ir spartina skilimą.

Kai kurie priedai (difenilaminas, anilinas, acetonas) lengvai sąveikauja su azoto oksidais, sudarydami chemiškai patvarius nitrozo- ir nitrojunginius, kurie negreitina SM skilimo proceso, t.y. nėra katalizatoriai. Tokių medžiagų priedai padidina SM cheminį patvarumą.

Junginiai, pridėdami į SM ir didinantys jos cheminį patvarumą, taigi ir tarnybinio panaudojimo laiką, vadinami stabilizatoriais.

3. SM sandėliavimo sąlygos. Cheminis SM patvarumas priklauso nuo sandėliavimo temperatūros. SM skilimo procesai vyksta sparčiau esant aukštesnei temperatūrai.

Cheminis patvarumas ypač svarbus sprogstamosioms medžiagoms nitroglicerolio pagrindu ir nitroceliulioziniam parakams. Nitroglicerolinių SM, naudojamų kasyboje, saugojimo laikas neviršija vienerių metų, o nitro-

celiuliozinių parakų – 15-20 metų. Taigi nitroceliulioziniams parakams cheminis atsparumas yra svarbi charakteristika.

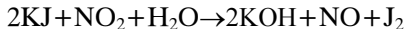
Iš pradžių nitroceliulioziniai parakai nebuvo chemiškai patvarūs ir ganėtinai greitai skilo sandėliavimo metu. Skildami parakai neretai užsiliepsnodavo ir keldavo pavojų. Pasitaikė sprogimo atvejų. Vėliau šių parakų gamyba buvo patobulinta pridėjus stabilizatorių. Parakų su stabilizatoriumi saugaus sandėliavimo laikas didesnis nei 20 metų, be stabilizatoriaus – apie 10 metų.

3.2. SM cheminio patvarumo nustatymas

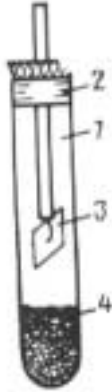
SM skilimo procesas kambario temperatūroje vyksta labai lėtai, todėl jų cheminis patvarumas nustatomas aukštesnėje temperatūroje, kai skilimo reakcijos greitis smarkiai padidėja.

Nustatymo metodai remiasi prielaida, kad jeigu kuri nors sprogs-tamoji medžiaga vienodomis išbandymo sąlygomis mažiau atsparesnė negu kita, tai ji ir bus mažiau atspari sandėliuojant normalioje temperatūroje.

1. Abelio bandymas. Šis bandymas remiasi azoto oksidų reakcija su vandeniu ir kalio jodidu (KJ), kurios metu išsiskiria laisvas jodas, mėlynai nuspalvinantis krakmolą. Bandymo metu vyksta reakcija:



Cheminio patvarumo matas yra laikas iki pasikeis indikatorinio jodo-krakmolo popierėlio spalva, reakciją atliekant 75°C temperatūroje. Dinamitiniam nitrogliceroliui šis laikas ne mažesnis nei 15 min., gyvsidabrio fulminatui – ne mažesnis nei 10 min. Nitroglicerolinis parakas reakcijos metu neturi keisti indikatoriaus spalvos apie 30 min.



3 pav. Mėgintuvėlis su SM cheminiam patvarumui nustatyti Abelio metodu

1 – stiklinis mėgintuvėlis; 2 – kamštis su stiklo lazdele; 3 – jodo-krakmolo popierėlis; 4 – išbandoma SM

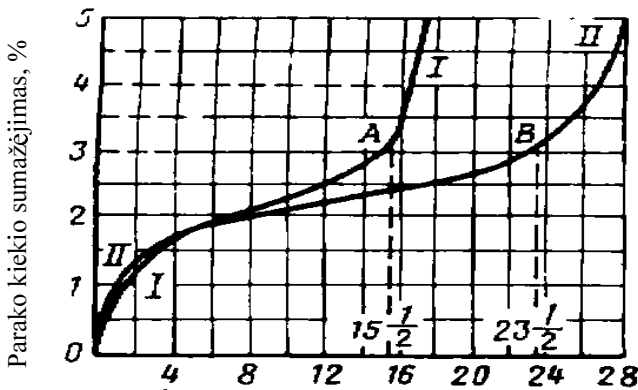
Nors Abelio bandymas yra ganėtinai paprastas ir greitai atliekamas, tačiau jo rezultatai priklauso nuo indikatorinio jodo-krakmolo popierėlio kokybės, nuo SM lakumo ir drėgnumo, nuo specialisto, atliekančio šį bandymą, kvalifikacijos. Todėl Abelio bandymas naudojamas nitroglicerolio ir dinamitų chemi- niam atsparumui nustatyti.

2. Lakmuso bandymas (Vjelio) naudojamas celiuliozės nitratų ir koloidinio tipo parakų atsparumo kontrolei. SM šildoma iki 106,5°C termostate. Fiksuojamas laikas iki piroksilinas ir bedūmio parako skilimo produktai – azoto oksidai sudaro su vandeniu azoto ir nitrito rūgštis. Lakmuso popierius turi nusispalvinti ne anksčiau nei po 6 val.

Abelio ir Vjelio bandymai leidžia nustatyti tik pradinę SM skilimo fazę.

3. Svorio bandymas. Šis metodas leidžia stebėti SM skilimo proceso eigą dėl mėginio svorio sumažėjimo per tam tikrą laiką.

SM mėginys laikomas termostate 95°C temperatūroje ir kas 24 val. pasveriamas. Tokiu būdu nustatomas parako svorio sumažėjimas, palyginti su pradiniu mėginio svoriu. Sumažėjimas pavaizduojamas grafiškai (4 pav.). Kaitinimas baigiamas, kai gaunamas ryškus kreivės perlinkis, kuris apibūdina SM progresyvaus skilimo pradžią. SM atsparumas ir bus laikas paromis (4 pav., taškai A ir B) nuo bandymo pradžios iki kreivės perlinkio atsiradimo. Bandymas tęsiamas toliau ir nustatoma SM skilimo eiga ne tik skilimo pradžioje, bet ir gilesnio skilimo fazėje. Šis bandymas trunka ilgai, ir tai yra jo trūkumas.



Šildymo laikas, paromis

4 pav. Parakų A ir B skilimo kreivės

4. *Manometriniai ir elektrometriniai bandymai* naudojami mokslo tiriamuosiuose darbuose. Jie leidžia fiksuoti visą SM skilimo procesą. Labiausiai paplitęs manometrinis bandymas grindžiamas SM skilimo metu susidariusių azoto oksidų didėjančio slėgio matavimu. Bandymas atliekamas 130-150°C temperatūroje. Elektrometriniu būdu (pavyzdžiui, Ganzeno mėginys) nustatomas azoto oksidų, išsiskiriančių 132±0,5°C temperatūroje ir adsorbuotų vandeniu, terpės rūgštingumo pokytis, kuris ir yra cheminio patvarumo matas. Kreivė pH–laikas apibūdina parako patvarumą.

3.3. SM jautrumas išoriniams poveikiams

Dirbant SM gali būti veikiamos įvairių mechaninių poveikių (smūgių, trinties) ir dėl to gali įvykti nepageidaujamas sproginimas, todėl pavojingumui įvertinti laboratorijos sąlygomis bandomas SM atsparumas smūgiams ir trinčiai.

SM *jautriu* vadinamas medžiagos gebėjimas dėl išorinių poveikių virsti sprogstamuoju virsmu. Jautris apibūdinamas mažiausiu energijos kiekiu, kurio reikia sprogstamajam virsmui sužadinti.

Didžiausią praktinę reikšmę turi SM jautrumas smūgiams. Jautrumas smūgiams nustatomas pasinaudojant įtaisų, vadinamų kaltuvu. Bandyto esmė ta, kad ant SM, kuri yra ant geležinio priekalo, iš tam tikro aukščio numetamas svarstis. Šiuo bandymu surandami apatinis ir viršutinis jautrio slenksčiai.

Apatiniu jautrio slenksčiu vadinamas maksimalus svarsčio numetimo aukštis, kuriam esant iš daugelio bandymų neįvyksta nei vienas sproginimas (0%). Viršutiniu jautrio slenksčiu vadinamas minimalus tokio pat svarsčio numetimo aukštis, kuriam esant visi bandymai visada baigiasi sproginimais (100%).

Apatinis slenkstis rodo, kad inicijuojančioms medžiagoms negresia nepageidaujamas sproginimas, viršutinis – kad dėl tam tikro tipo pirminio impulso sproginimas tikrai įvyks.

4 lentelė

Inicijuojančiųjų SM jautrumas smūgiams

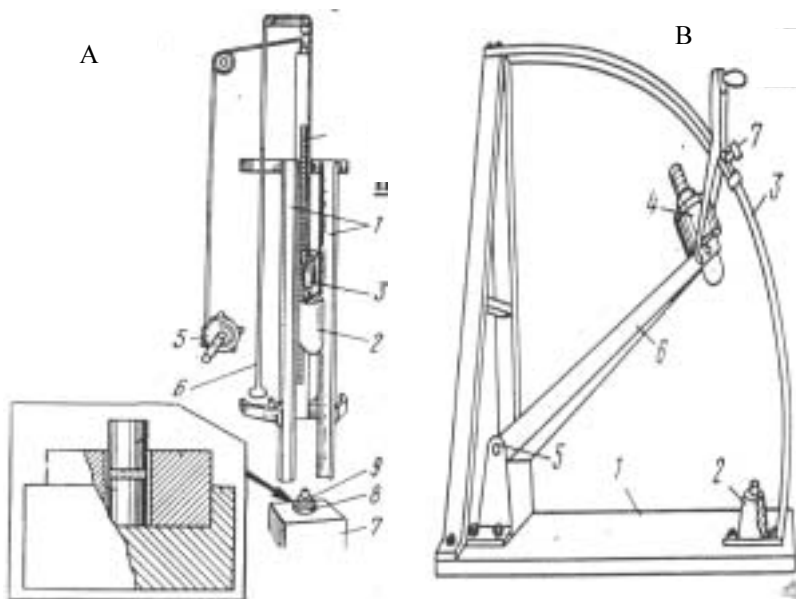
Sprogstamoji medžiaga	Svorio masė, kg	Slenkstis, cm	
		apatinis	viršutinis
Gyvsidabrio fulminatas	0,69	5,5	8,5
Tetrazenas	0,69	7,0	12,5
Švino azidas	0,98	7,0	23,0
Švino stifnatas	1,43	14,0	25,0

Brizantinių SM jautrį dažniausiai apibūdina sproginimų skaičius procentais, gautais 25 kartus numetant 10 kg svarstį iš 25 cm aukščio (5 pav., A).

5 lentelė

Brizantinių SM jautrumas smūgiams

SM	Sproginimai procentais
Trotilas	4-8
Amatolai	20-30
Pikro rūgštis	24-32
Tetrilas	50-60
Heksogenas	70-80
Bedūmis parakas	70-80
Tenas	100



5 pav. Įrenginiai sprogstamųjų medžiagų jautriui nustatyti

A – brizantinių sprogstamųjų medžiagų išbandymo kaltuvas

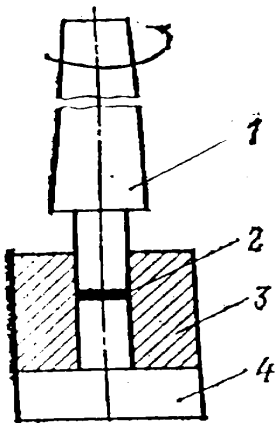
1 – kreipiantieji strypai; 2 – svoris; 3 – spyruoklinis išjungiklis; 4 – skalė; 5 – svorio kėlimo įrenginys; 6 – išjungimo trosas su rankenėle; 7 – betono pamatas; 8 – plieninis priekalas; 9 – antspaudinis įrenginys

B – Inicijuojančiųjų sprogstamųjų medžiagų išbandymo kaltuvas

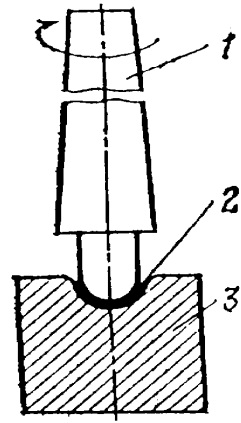
1 – plokštė; 2 – plieninis priekalas; 3 – matuojamasis lankas; 4 – svoris; 5 – lankstas; 6 – svirtis; 7 – svirties tvirtinimo varžtas

SM atsparumas trinčiai tikrinamas naudojant plieninius plokščius paviršius, tarp kurių dedamos kietos ar plastinės SM. Skystoms SM tirti naudojami sferiniai paviršiai. Pagrindinis jautrumo tikrinimo kriterijus – maksimalus slėgimas, sukant slėgimo ašį (6 pav.).

Taip pat viena iš jautrio charakteristikų yra *SM jautrumas detonacijai*. Šią charakteristiką apibūdina minimalus inicijuojančiosios SM kiekis, kuris garantuoja pastovią detonaciją bandomojoje SM (dažniausiai 1 g).



Birioms SM



Skystoms SM

6 pav. Plieniniai įrenginiai sprogstamųjų medžiagų jautrumui trinčiai nustatyti

1 – puansonas; 2 – sprogstamoji medžiaga; 3 – matrica; 4 – pagrindas

6 lentelė

Jautrumas detonacijai

SM	Ribinis inicijuojančiosios SM kiekis (g)	
	gyvsidabrio fulminatas	švino azidas
Tetras	0,29	0,025
Pikro rūgštis	0,30	0,025
Trotilas	0,36	0,09

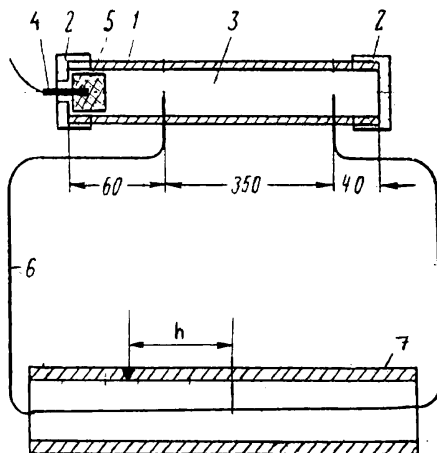
7 lentelė

Trotilo jautrio padidėjimas dėl smėlio priemaišų

Smėlio kiekis trotilė %	Sprogimų skaičius procentais (10 kg svarstis, metimo aukštis – 25 cm)
0,01 – 0,05%	6%
0,1 – 0,15%	20%
0,2 – 0,25%	29%

3.4. SM detonacijos greitis ir jo nustatymas

Pats paprasčiausias detonacijos greičio nustatymo būdas yra lyginti bandomo užtaiso detonacijos greitį su jau žinomu sprogdinimo virvutės detonacijos greičiu (Dotrišo metodas).



7 pav. Detonacijos greičio nustatymas Dotrišo metodu

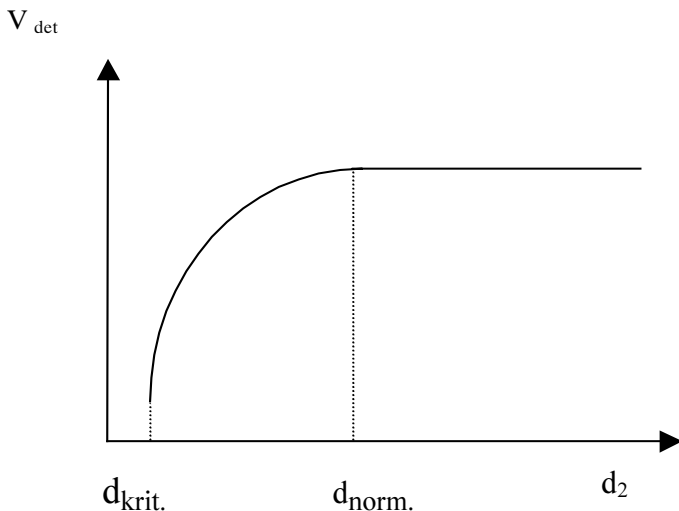
1 – vamzdis; 2 – kamščiai; 3 – bandomoji sprogdinamoji medžiaga; 4 – elektrinis sprogdiklis; 5 – papildoma sprogdinamoji medžiaga; 6 – sprogdinimo virvutė; 7 – švino plokštė

Bandomasis 30-40 cm SM užtaisas įdedamas į 30 mm skersmens vamzdį, per kurio šoninį paviršių tiksliai nustatytu atstumu įkišami sprogdinimo virvutės galai. Vamzdžio galai užsukami. Vidurinė sprogdinimo virvutės dalis įdedama į švino plokštę. Plokštės vietoje, atitinkančioje sprogdinimo virvutės vidurį, daroma žyma (7 pav.). Užtaisas susprogdinamas elektriniu sprogdikliu iš užtaiso galo. Detonacijos bangai plintant išilgai užtaiso sužadinama detonacija iš pradžių vienoje, o paskui kitoje sprogdinimo virvutės atšakoje. Detonacijos bangų, einančių per sprogdinimo virvutę, susitikimo vietoje (švino plokštėje) atstumu h nuo pažymėtos vietos atsiranda charakteringa žymė (įduba). Išmatavus atstumą h galima apskaičiuoti bandomos SM detonacijos greitį. Detonacijos greitis nustatomas pagal formulę:

$$D = \frac{1D_m}{2h} ;$$

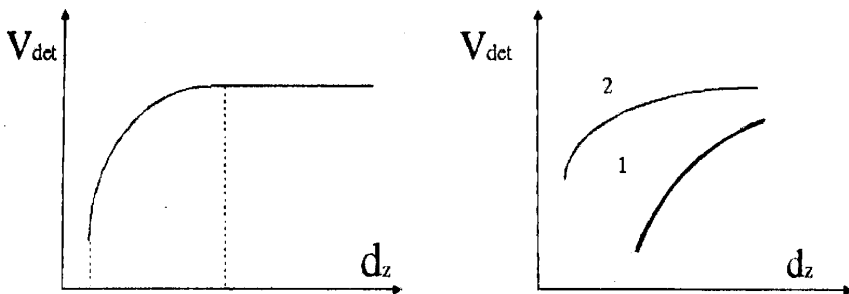
čia D – bandomo užtaiso detonacijos greitis, D_m – sprogdinimo virvutės detonacijos greitis, l – atstumas tarp sprogdinimo virvutės atšakų bandomajame užtaise, h – atstumas tarp žymos švino plokštėje ir pasidariusios įdubos.

Esant tokioms sąlygoms ir atlikus vieną bandymą, paklaida siekia 3-5%. Tiksliau detonacijos greitis nustatomas oscilografais, ypač tiksliais laiko matavimo prietaisais, kino ir videoaparātūra. Detonacijos greitis priklauso nuo SM charakteristikų (sudėties, tankio, dispersiškumo), užtaiso skersmens ir sprogdinimo sąlygų (nuo to, ar SM su apvaskalu, nuo apvaskalo charakteristikų). Ruošiant sprogstamuosius užtaisus svarbiausi dalykai yra detonacijos pastovumas ir užtaiso kritinis skersmuo (žr. 8, 9 pav.).



8 pav. Detonacijos greičio priklausomybė nuo užtaiso skersmens

v_{det} – detonacijos greitis; d – užtaiso skersmuo



9 pav. Detonacijos greičio priklausomybė nuo užtaiso skersmens: atviro užtaiso – 1; užtaiso su apvaskalu - 2

8 lentelė

Sprogstamųjų medžiagų kritiniai skersmenys

	Kritinis skersmuo, mm	
	Stiklo vamzdyje	Popieriniame apvaskale
Švino azidas	0,01-0,02	–
Tenas	1,0-1,5	–
Heksogenas	1,0-1,5	4
Trotilas	8-10	11
Amonitas	10-12	12

9 lentelė

Sprogstamųjų medžiagų detonacijos temperatūra ir greitis

	Detonacijos greitis, m/s	Detonacijos temperatūra, °C
Trotilas	6990	2950
Tetrilas	7700	3900
Heksogenas	8380	3800
Tenas	8400	4000
Švino azidas	4800	
Gyvsidabrio fulminatas	4850	

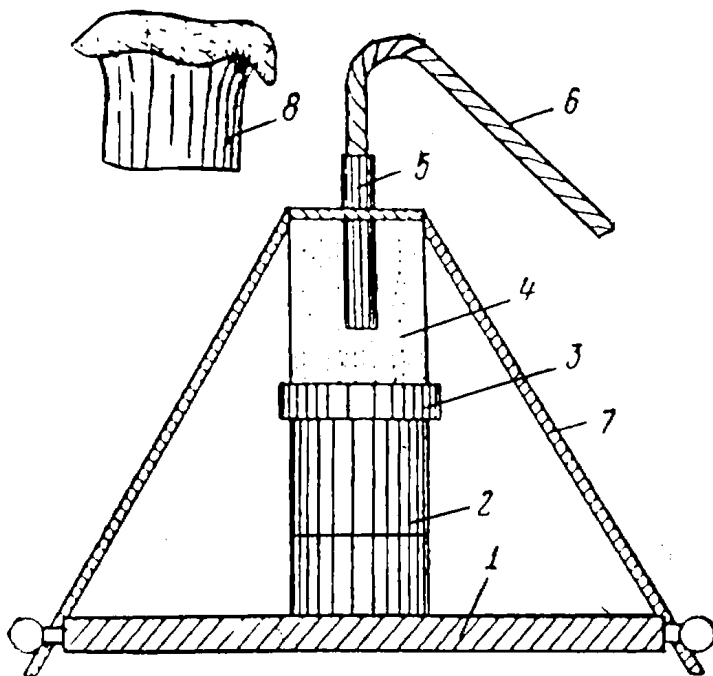
3.5. Brizantiškumas ir jo nustatymo būdai

Brizantiškumu vadinamas sprogo veiksmas, sukiantis aplinkos, su kuria liečiasi SM, skaldymą, smulkinimą ar pramušimą.

Šių formų veiksmus sukelia labai aukšto slėgio detonacijos produktų smūgis, kuris vyksta tik labai nedideliu atstumu nuo užtaiso (2-2,5 užtaiso spindulio).

SM brizantiškumas priklauso nuo jos detonacijos greičio: kuo didesnis greitis, tuo didesnis brizantiškumas.

Brizantiškumas įvertinamas pagal švino stulpelių sugniuždymą sprogdinant tam tikros masės bandomos SM užtaisą.



10 pav. Įrenginys sprogstamųjų medžiagų brizantiškumui nustatyti

1 – plokštė; 2 – švino stulpeliai; 3 – plieninė perdanga; 4 – SM užtaisas; 5 – sprogdinimo kapsulė; 6 – padegamoji virvutė; 7 – tvirtinimo lynas; 8 – stulpelis po sprogo

50 g miltelių pavidalo SM užtaiso įberama į cilindrinę popierinę 40 mm skersmens tūtelę. SM suslegiama iki 1 g/cm^3 . Padaromas lizdas elektriniam sprogdikliui. Tūta uždengiama kartoniniu skritulėliu su išpjova elektriniam sprogdikliui. Po to tūta statoma ant plieninės plokštelės, ši uždedama ant dviejų švino stulpelių, kurių aukštis – 30 mm, o skersmuo – 40 mm. Vėliau visi šie elementai įtvirtinami ant masyvios plieninės plokštės ir bandomoji SM susprogdinama (10 pav.). Įvykus sproгимui švino stulpeliai deformuojasi. Sugniuždymo didumas (švino stulpelių aukščio sumažėjimas) išreiškiamas milimetrais ir apibūdina tiriamos SM brizantiškumą (Heso metodas).

Kai kurių SM brizantiškumo rodikliai

Srogusis gelis (50 g)	– 26 mm
Heksogenas (25 g)*	– 18 mm
Tenas (25 g)*	– 16 mm
Tetrilas (50 g)	– 20-22 mm
Pikro rūgštis (50 g)	– 17-19 mm
Ksililas (50 g)	– 12-13 mm
Amatolai (50 g)	– 11-14 mm

Kitas būdas SM brizantiškumui nustatyti – bandomąja SM pripildyti sviedinio korpusą ir jį susprogdinti. Po sproгимo surenkamos visos skeveldros, iš jų atrenkamos ir pasveriamos “naudingos”. “Naudingos” – tai tokios skeveldros, kurių masė iki 1 g.

Vertinant brizantiškumą šiuo metodu skaičiuojama, kiek vienam kilogramui sprogdinamo sviedinio tenka “naudingų” skeveldrų.

3.6. SM smūginė veikmė (fugasiškumas) ir jos nustatymas

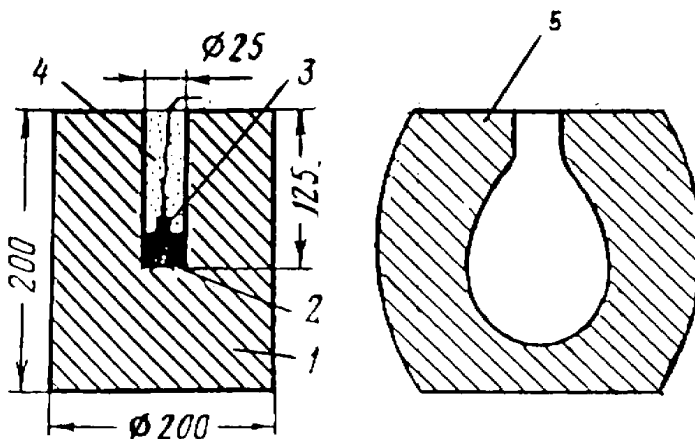
SM smūginė veikmė apibūdinama kietos medžiagos, kurioje vyksta sproгимas, suardymu ir išmetimu (dažniausiai grunto). Smūginė veikmė matuojama išmesto grunto tūriu, tenkančiu bandomos SM masės vienetui.

Praktiniam smūginės veikmės įvertinimui naudojamas švininis sviedinys, į kurį įdedama bandomoji SM (Traucio metodas).

10 g bandomosios SM dedama į masyvaus švininio sviedinio kanalą. Kanalas užberiamas smėliu ir elektriniu sprogdikliu susprogdinamas. Sproгимo metu sviedinio kanalas išsiplečia. Kanalo tūrio padidėjimas ir lemia

* Heksogeno ir teno (50) g cilindrus suskaldo visiškai.

bandomos SM smūginį poveikį (11 pav.). Smūginė veikmė matuojama kubiniais centimetrais.



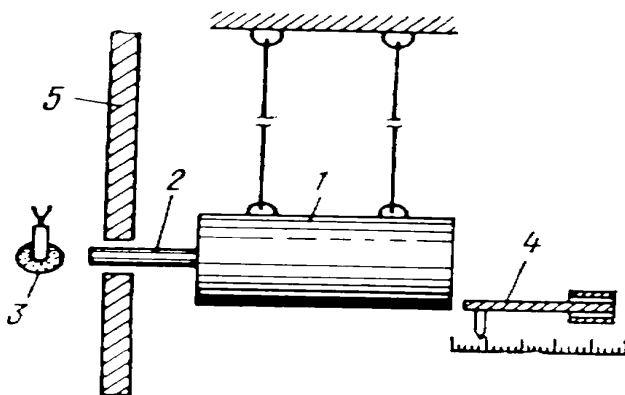
11 pav. Įrenginys sprogstamųjų medžiagų smūginei veikmei (fuga-siškumui) nustatyti

1 – švininis cilindras; 2 – SM užtaisas; 3 – elektrinis sprogdiklis; 4 – užkamša; 5 – cilindras po sprogimo

Kai kurių SM smūginės veikmės rodikliai

Nitroglicerolis	515 cm ³
Sprogusis gelis	520 cm ³
Tenas	500 cm ³
Heksogenas	490 cm ³
Tetrilas	390 cm ³
Trotilas	285 cm ³
Pikro rūgštis	305 cm ³
Plastitas-4	280 cm ³
Amatolas 40/60	350 cm ³
Gyvsidabrio fulminatas	110 cm ³
Dūminis parakas	30 cm ³

Didesnems bandomos SM masems išbandyti naudojama balistinė švytuoklė (12 pav.).



12 pav. Balistinės švytuoklės schema

1 – švytuoklės svarstis; 2 – švytuoklės kyšulys; 3 – bandomasis užtaisas; 4 – smūgio bangos matavimo skalė; 5 – skydas

4. Sprogstamųjų medžiagų termochemija

4.1. Sprogimo šiluma

Svarbioms sprogstamųjų medžiagų charakteristikoms, naudojamiams šaulių ginklų, šaudmenų, artilerinių sistemų apskaičiavimuose, priskiriamos sprogimo šiluma, sprogimo temperatūra.

Cheminio junginio *susidarymo šiluma* yra šilumos kiekis, išsiskiriantis ar sunaudojamas susidarant to junginio vienam moliui arba vienam kilogramui iš vieninių medžiagų (kcal/mol arba kJ/mol).

Medžiagos *degimo šiluma* yra šilumos kiekis, išsiskiriantis visiškai sudegus tos medžiagos vienam moliui arba vienam kilogramui deguonies atmosferoje.

Sprogimo šiluma yra šilumos kiekis, išsiskiriantis sprogu sprogstamosios medžiagos (SM) vienam moliui arba vienam kilogramui. Praktiškai įvairių SM šilumos kiekiams palyginti dažniausiai skaičiuojamas šilumos kiekis vienam SM kilogramui. Kadangi sprogimo reakcijos vyksta labai dideliu greičiu (~8400 m/s) ir dujiniai reakcijos produktai virsmo metu

nespėja pastebimai išsiplėsti, sąlygiškai imama, kad šios reakcijos vyksta pastoviam tūryje ir sprogo šiluma žymima Q_v .

Sprogimo šiluma yra viena svarbiausių SM charakteristikų, kurios reikšmę reikia žinoti sprendžiant teorinius ir praktinius SM panaudojimo uždavinius. Pavyzdžiui, skaičiuojant sprogo temperatūrą, SM potencialą, sudarant SM sprogo virsmo lygtį būtina žinoti sprogo šilumą.

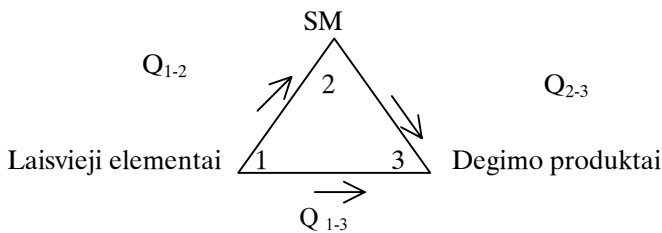
Kai kurių SM sprogo šiluma gali būti nustatyta kalorimetrinėje Bertlo bomboje, tačiau šis metodas tinka tokioms SM, kurių nedideli kiekiai gali detonuoti nuo šiluminio impulso. Tai inicijuojančiosios SM. Daugumos, pavyzdžiui, brizantinių SM, nedideli kiekiai nuo šiluminio impulso nedetonuoja, todėl jų sprogo šilumos kalorimetrinės Bertlo bombos metodu nustatyti neįmanoma. Šių SM sprogo šiluma apskaičiuojama iš jų susidarymo šilumos, kuri savo ruožtu apskaičiuojama remiantis jų degimo šiluma.

Bet kurios SM degimo šilumą galima nustatyti pasinaudojant kalorimetrine bomba, be to, degimo šilumą galima apskaičiuoti Karašo metodu, kuris bus nagrinėjamas toliau.

Taigi sprogstamųjų medžiagų termochemijoje vartojamos sąvokos: 1) sprogo šiluma, 2) susidarymo šiluma ir 3) degimo šiluma.

Sprogstamųjų medžiagų sprogo šiluma ir susidarymo šiluma apskaičiuojamos panaudojant SM susidarymo iš elementų šilumą, taip pat SM degimo šilumą pagal Heso dėsnį (1840 m.), kuri galima suformuluoti taip: reakcijos šiluma (Q_p arba Q_v) priklauso tik nuo reaguojančių medžiagų ir reakcijos produktų rūšies ir būsenos ir nepriklauso nuo reakcijos produktų susidarymo būdo. Taigi, jeigu iš tų pačių pradinių medžiagų galima įvairiais būdais gauti tuos pačius galutinius produktus (medžiagas), tai šilumos kiekiai gaunant medžiagas skirtingais būdais bus vienodi.

Susidarymo šilumos apskaičiavimas panaudojant degimo šilumą ir sprogo šilumos apskaičiavimas panaudojant susidarymo šilumą (pagal Heso dėsnį) atvaizduotas schema, kuri vadinama Heso trikampiu (žr. schemą). Šioje schemoje trikampio kampų viršūnės atitinka įvairias sistemos būsenas.



1 pradinė būsena – laisvieji elementai; 2 – sprogstamoji medžiaga;
3 galinė būsena – SM degimo produktai

Teoriškai sistemai pereiti iš pradinės (1) būsenos į galinę (3) būseną galima dviem būdais. *Pirmas būdas*: iš laisvų elementų galima gauti sprogstamąją medžiagą, šios reakcijos šiluminis efektas, pažymėtas Q_{1-2} , yra SM susidarymo šiluma. Po to sprogstamąją medžiagą sudeginsime deguonies atmosferoje ir gausime SM degimo produktus. Išsiskiriančią degimo šilumą pažymėsime Q_{2-3} . *Antaras būdas*: iš sprogstamąją medžiagą sudarančių laisvųjų elementų ir atitinkamo deguonies kiekio galima tiesiogiai gauti degimo produktus, t.y. sistemą iš pradinės (1) būsenos galima iš karto pervesti į galinę (3) būseną, ir čia išsiskyręs šilumos kiekis Q_{1-3} bus degimo produktų susidarymo iš laisvųjų elementų šiluma.

Pagal Heso dėsnį sistemai pereinant iš (1) būsenos į (3) būseną pirmuoju būdu reakcijų šilumų algebrinė suma bus lygi reakcijos metu išsiskiriančiai šilumai pereinant iš (1) būsenos į (3) būseną antruoju būdu, t.y.

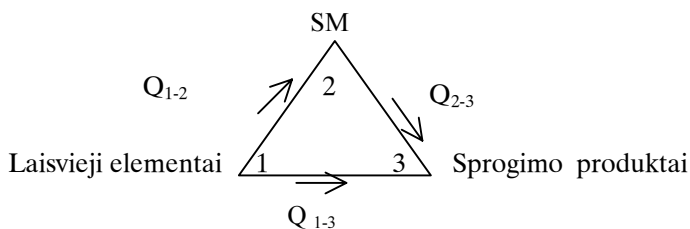
$$Q_{1-2} + Q_{2-3} = Q_{1-3}.$$

Iš čia SM susidarymo šiluma išreiškiama lygtimi

$$Q_{1-2} = Q_{1-3} - Q_{2-3},$$

t.y. sprogstamosios medžiagos susidarymo šiluma lygi degimo produktų susidarymo šilumai minus SM degimo šiluma.

Pagal tą pačią schemą galima apskaičiuoti ir sproginimo šilumą, jeigu yra žinoma SM susidarymo šiluma. Šiuo atveju:



1 būseną (pradinė) – laisvieji elementai, kurie sudaro SM; 2 būseną – sprogstamoji medžiaga; 3 būseną (galinė) – sproginimo produktai.

Kaip ir pirmuoju atveju, sistemai pereiti iš pradinės (1) būsenos į (3) galinę būseną galima dviem būdais. *Pirmuoju būdu* iš pradžių iš laisvųjų elementų gaunama sprogstamoji medžiaga. Šio proceso metu išsiskiria arba adsorbuojama šiluma Q_{1-2} (sprogstamosios medžiagos susidarymo šiluma). Po to SM sprogstama ir išsiskiria šilumos kiekis Q_{2-3} (sproginimo šiluma). *Antroju būdu* – sproginimo produktai susidaro tiesiogiai iš laisvųjų elementų, išsiskiria sproginimo produktų susidarymo šiluma Q_{1-3} .

Reakcijų šilumų algebrinė suma sistemai reaguojant pirmuoju būdu pagal Heso dėsnį lygi sistemos išskirtai šilumai einant antruoju keliu:

$$Q_{1-2} + Q_{2-3} = Q_{1-3}.$$

Iš čia sprogimo šilumą Q_{2-3} išreikšime lygtimi:

$$Q_{2-3} = Q_{1-3} - Q_{1-2}.$$

Vadinasi, sprogimo šiluma Q_{2-3} lygi sprogimo produktų susidarymo šilumai Q_{1-3} minus SM susidarymo šiluma Q_{1-2} .

Reikia pažymėti, kad sprogimo šilumai apskaičiuoti būtina žinoti SM sprogimo virsmo lygtį.

Skaičiuojant sprogimo šilumą Q_{2-3} atitinkamos sprogimo (arba degimo) produktų susidarymo šilumos Q_{1-3} , taip pat SM susidarymo šilumos Q_{1-2} imamos iš atitinkamų termocheminių lentelių (žr. 11, 12 lenteles).

Jeigu termocheminėse lentelėse pateiktos šilumų reikšmės atitinka reakcijas, vykstančias esant pastoviam slėgiui Q_p , reikia Q_p reikšmes atitinkamai perskaičiuoti į Q_v reikšmę. Tai atliekama pagal lygtis:

$$Q_v = Q_p + (n_2 - n_1) RT;$$

čia R – dujų konstanta,

T – absoliučioji temperatūra,

n_2 – reakcijos eigoje susidariusių dujinių produktų molių skaičius,

n_1 – pradinių dujinių medžiagų molių skaičius.

Jeigu SM yra kondensuota ir $n_1 = 0$, tuomet skaičiuojama pagal lygtį

$$Q_v = Q_p + nRT;$$

čia n – reakcijos dujinių produktų molių skaičius.

Dažnai šiluminis efektas skaičiuojamas esant 15°C , arba 288K , temperatūrai, tada aukščiau pateiktos formulės bus:

$$Q_v = Q_p + 0,572(n_2 - n_1),$$

$$Q_v = Q_p + 0,572n.$$

Jeigu šiluminis efektas skaičiuojamas esant 25°C , arba 298K , temperatūrai, tai

$$Q_v = Q_p + 0,592(n_2 - n_1),$$

$$Q_v = Q_p + 0,592n.$$

Sprogstamųjų medžiagų susidarymo šilumos (esant pastoviam tūriui)

Sprogstamoji medžiaga		Susidarymo šiluma, kcal/mol
pavadinimas	formulė	
Heksogenas	$(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_3$	-21,3
Nitroglikolis	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO}_2)_2$	56,0
Nitroglicerolis	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$	82,7
Tenas	$\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$	123,0
Dinitrobenzenas (m)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	4,0
Trotilas	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$	13,0
Pikro rūgštis	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$	53,5
Tetrilas	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{N} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	-9,3
Ksililas (m)	$\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{CH}_3)_2$	19,2
Stifno rūgštis	$\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_2$	125,0
Dinitronaftalenas 1-5	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$	-7,3
Dinitronaftalenas 1-8	$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$	-4,6
Sprogusis gyvsidabris	$\text{Hg}(\text{ONC})_2$	-65,4
Švino azidas	$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	-107,0
Celiuliozės nitratai azoto kiekis:		
14,12%		500 kcal/kg
13,45%		558 kcal/kg
12,8%		605 kcal/kg
12,2%		664 kcal/kg
11,64%		699 kcal/kg
11,05%		754 kcal/kg
Amonio salietra	NH_4NO_3	88,1 kcal/mol

Sprogimo produktų susidarymo šiluma (esant pastoviam tūriui)

Medžiaga		Susidarymo šiluma kcal/mol	Medžiaga		Susidarymo šiluma kcal/mol
pavadinimas	for- mulė		pavadinimas	for- mulė	
Anglies monoksidas	CO	26,4	Azoto (I) oksidas	N ₂ O	-17,7
Anglies dioksidas	CO ₂	94,5	Azoto (II) oksidas	NO	-21,6
Metanas	CH ₄	18,4	Azoto (IV) oksidas	NO ₂	-4,1
Vanduo (garai)	H ₂ O	57,7	Amoniakas	NH ₃	10,5
Vanduo (skystis)	H ₂ O	68,5			

Nesant žinyuose atitinkamų degimo šilumų, jas galima apskaičiuoti Karašo metodu.

Degimo šilumos apskaičiavimas Karašo metodu remiasi tokiais teiginiais:

Organinio junginio degimas susijęs su elektronų persistūmimu nuo anglies ir vandenilio atomų prie deguonies atomų. Arba tiksliau – degimo metu vyksta elektronų persistūmimas nuo junginių CH₄ tipo prie CO₂ ir H₂O junginių.

Degimo šiluma yra pasistūmėjusių elektronų skaičiaus funkcija. Vienam elektronui persistumiant nuo junginio CH₄ tipo prie CO₂ ir H₂O junginių išsiskiria 26,05 kcal/mol.

Paprasčiausių organinių junginių degimo šiluma gali būti apskaičiuota pagal formulę:

$$Q_p = 26,05 \cdot N \cdot \text{kcal/mol};$$

čia Q_p – organinio junginio degimo šiluma, kcal/mol,

N – persistūmėjusių elektronų skaičius sudegus vienam moliui medžiagos.

Organiniams junginiams su kartotine jungtimi arba kai vienas ar keletas vandenilio atomų pakeisti kitais atomais arba atomų grupėmis ši formulė jau netinka ir šiluminio efekto reikšmė keičiasi. Šiuos pokyčius Karašas įskaičiuoja atitinkamomis pataisomis.

Šiuo atveju degimo šiluma skaičiuojama pagal formulę

$$Q_p = 26,05 \cdot N + \Sigma E \Delta \text{ kcal/mol};$$

čia Δ - šiluminė pakaitalo pataisa,

E – vienodų pakaitalų skaičius.

Persistūmėjusių elektronų skaičiui nustatyti Karašas siūlo naudotis žemiau pateiktomis formulėmis.

Angliavandeniams C_nH_m :

$$N = 4n + m.$$

Junginiams $C_nH_mO_k$ ir junginiams, neturintiems NO_2 grupės, bet turintiems trivalentį azotą $C_nH_mO_kN_c$:

$$N = 4n + m - 2k.$$

Nitrojunginiams $C_nH_mO_kN_c(NO_2)_p$:

$$N = 4n + m - 2k - p.$$

Apskaičiuojant degimo šilumas Karašo metodu, medžiagos susidarymo šiluma nustatoma pagal formulę

$$Q = 94,50 \cdot C + 34,25 \cdot H - (26,05 N + \Sigma E \Delta);$$

čia C – anglies atomų skaičius,

H – vandenilio atomų skaičius junginio molekulėje.

Reikia pabrėžti, kad Karašo metodu apskaičiuojami reakcijų, vykstančių esant pastoviam slėgiui p , šiluminiai efektai.

Pavyzdžiai

1. Karašo metodu apskaičiuoti etano C_2H_6 degimo šilumą.

Sprendimas. Persistūmėjusių elektronų skaičius bus:

$$N = 4n + m = 4 \cdot 2 + 6 = 14.$$

Degimo šilumą apskaičiuosime pagal formulę

$$Q_p = 26,05 \cdot N = 26,05 \cdot 14 = 364,7 \text{ kcal/mol};$$

2. Karašo metodu apskaičiuoti trinitrorezorcinolio – stifno rūgšties $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ degimo šilumą.

Sprendimas. Iš pradžių apskaičiuosime persistūmėjusių elektronų skaičių:

$$N = 4n + m - 2k - p = 4 \cdot 6 + 3 - 2 \cdot 2 - 3 = 20.$$

Šiluminės NO₂ ir OH grupių pataisos atitinkamai lygios 13 ir 3,5, tuomet degimo šiluma bus lygi:

$$Q_p = 26,05 \cdot N + \Sigma E \Delta = 26,05 \cdot 20 + 13 \cdot 3 + 3,5 \cdot 2 = 567 \text{ kcal/mol.}$$

3. Karašo metodu apskaičiuokite pikro rūgšties susidarymo šilumą.
Sprendimas. Apskaičiuojame degimo šilumą:

$$C_6H_3OH(NO_2)_3 \rightarrow N = 4n + m - 2k - p; N = 4 \cdot 6 + 3 - 2 \cdot 1 - 3 = 22.$$

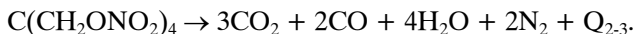
NO₂ grupės šiluminė pataisa lygi 13, OH grupės – 3,5.
Vadinasi, degimo šiluma

$$Q_p = 26,05 \cdot 22 + 3 \cdot 13 + 3,5 = 615,6 \text{ kcal/mol.}$$

Tuomet susidarymo šiluma

$$Q_p = 94,5 \cdot 6 + 34,25 \cdot 3 - 615,6 = 54,15 \text{ kcal/mol.}$$

4. Apskaičiuokite tetranitropentaeritrolio (teno) sproginimo šilumą, jeigu jo degimo šiluma lygi 619,5 kcal/mol ir sproginimo virsmo lygtis

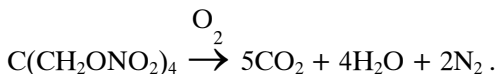


Sprendimas. Sproginimo šiluma pagal Heso dėsnį bus:

$$Q_{2,3} = Q_{1,3} - Q_{1,2}.$$

Teno susidarymo šilumą Q_{1,2} apskaičiuosime pagal tą patį Heso dėsnį kaip skaičiuojant degimo produktų susidarymo ir teno degimo šilumų skirtumą.

Tenas degdamas sudaro produktus:



Apskaičiuosime 5CO₂ ir 4H₂O susidarymo šilumas:

$$Q_{1-3} = 5 \cdot 94,5 + 4 \cdot 68,5 = 746,5 \text{ kcal/mol.}$$

$$\text{Tuomet } Q_{1-2} = 746,5 - 619,5 = 127 \text{ kcal.}$$

Dabar rasime sproginimo produktų susidarymo šilumą:

$$\text{CO}_2 \text{ susidarymo šiluma } 3 \times 94,5 = 283,5 \text{ kcal/mol.}$$

$$\text{CO susidarymo šiluma } 2 \times 26,4 = 52,8 \text{ kcal/mol.}$$

$$\text{H}_2\text{O susidarymo šiluma } 4 \times 68,5 = 274,0 \text{ kcal/mol.}$$

Visų sproginimo produktų susidarymo šiluma

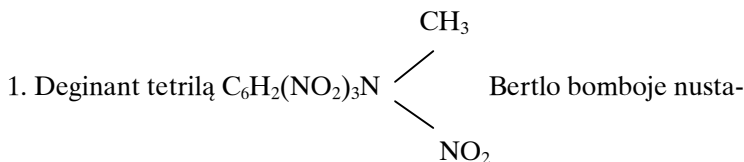
$$Q_{1-3} = 283,5 + 52,8 + 274 = 610,3 \text{ kcal/mol.}$$

$$\text{Čia } Q_p = Q_{2-3} = Q_{1-3} - Q_{1-2} = 610,3 - 127 = 483,3 \text{ kcal/mol.}$$

$$Q_v = Q_p + 0,572n = 483,3 + 0,572 \cdot 7 = 487,3 \text{ kcal/mol;}$$

čia n – dujinių produktų molių skaičius ($3\text{CO}_2 + 2\text{CO} + 2\text{N}_2$) esant vandeniui skystos būsenos.

Uždaviniai



tytadeginimo šiluma $Q_p = 5,868 \text{ kcal/g}$. Apskaičiuoti molinę tetrilo susidarymo šilumą.

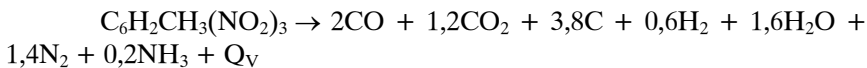
2. Trotilo $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3(\text{NO}_2)_3$ degimo šiluma $Q_p = 818,6 \text{ kcal/mol}$. Apskaičiuoti trotilo susidarymo šilumą.

3. Pikro rūgšties $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$ degimo šiluma $Q_p = 2691,0 \text{ cal/g}$. Apskaičiuoti molinę susidarymo šilumą.

4. Karašo metodu apskaičiuoti trinitrokrezolio $\text{C}_6\text{HCH}_3\text{OH}(\text{NO}_2)_3$ susidarymo šilumą.

5. Karašo metodu apskaičiuoti trinitromezitileno $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ degimo šilumą.

6. Apskaičiuoti trotilo sproginimo šilumą, jei jis sproginimo metu skyla pagal lygtį



Trotilo susidarymo šiluma $Q_p = 13 \text{ kcal/mol}$.

4.2. Sprogimo temperatūra

Sprogimo temperatūra – tai maksimali temperatūra, kurią pasiekia sprogimo produktai. Eksperimentiškai nustatyti sprogimo temperatūrą pagal šviesos spinduliavimo spektrą yra gana sudėtinga. Todėl dažniausiai sprogimo temperatūra nustatoma apskaičiavimo metodu. Daroma prielaida, kad sprogimo procesas yra adiabatinis (t.y. procesas, kurio metu nevyksta šilumos mainai tarp sistemos ir aplinkos). Iš tikrųjų šilumos nuostoliai yra dėl aplinkos išsilimo ir nedidelio dujų išsiplėtimo. Tačiau šių faktorių nepaisoma, kadangi pramoninėms sprogstamosioms medžiagoms reakcijos laikas yra labai mažas.

Sprogimo dujų temperatūra apskaičiuojama pagal formulę

$$t = \frac{Q_T}{C_V} ;$$

čia Q_T – SM sprogimo šiluma kcal/g · mol,

C_V – sprogimo produktų vidutinė šilumos talpa esant pastoviam tūriui 0-7°C temperatūros intervale.

Šilumos talpa atsižvelgiant į temperatūrą nustatoma pagal formulę

$$c_V = a + b \cdot t, \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C};$$

čia a – dujų šilumos talpa esant $t = 0^\circ\text{C}$,

b – koeficientas, įvertinantis dujų šilumos talpos prieaugį dėl temperatūros padidėjimo.

Sujungus abi lygtis, gausime:

$$bt^2 + at - Q_T = 0.$$

Išsprendus 2-ojo laipsnio lygtį, gausime:

$$t = \frac{-a + \sqrt{a^2 - 4bQ_T}}{2b}.$$

Pateikiame kai kurių dujų šiluminių talpų priklausomybę nuo temperatūros cal/mol · °C:

dviatomėms dujoms (CO) $4,8 + 4,5 \cdot 10^{-4}t$;

triatomėms dujoms (NO₂) $7,2 + 4,5 \cdot 10^{-4}t$;

keturatomėms dujoms (NH₃) $10 + 4,5 \cdot 10^{-4}t$;

vandens garams (H₂O) $4,0 + 21,5 \cdot 10^{-4}t$;

anglies dvideiniui (CO₂) $9,0 + 5,8 \cdot 10^{-4}t$.

Jeigu yra dujų mišinys, tai apskaičiuojant jų šiluminę talpą bendroms a ir b reikšmėms nustatyti aukščiau pateiktų formulių nariai sudedami.

Pateiksime pavyzdį. Nustatysime trotilo sproginimo temperatūrą. Trotilo sproginimo virsmo lygtis bus



Trotilo sproginimo šiluma 223,6 kcal/g · mol.

Sproginimo produktų šiluminės talpos lygios:

anglies monoksido CO ir azoto N₂:

$$c_v = 5(4,8 + 0,00045 t) = 24,0 + 0,0023 t, \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C};$$

vandens H₂O:

$$c_v = 2,5(4,0 + 0,00215 t) = 10,0 + 0,0054 t, \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C};$$

anglies C:

$$c_v = 3,5 \cdot 6,4 = 22,4 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}.$$

Sudėjus gautų dydžių reikšmes, gausime dujų mišinio bendrą šilumos talpą

$$\Sigma c_v = 56,4 + 0,0077 t, \text{ arba } a = 56,4, b = 0,0077.$$

a ir b reikšmes panaudojame sproginimo temperatūros formulėje:

$$t = \frac{-56,4 + \sqrt{56,4^2 + 4 \cdot 0,0077 \cdot 223,6 \cdot 1000}}{2 \cdot 0,0077} \approx 3000^\circ\text{C}.$$

5. Deguonies balansas ir mišinių sudarymas

5.1. Deguonies balanso apskaičiavimai

Sprogstamosios medžiagos skilimo produktų sudėčiai daro įtaką santykinis joje esantis deguonies kiekis. SM receptūros apskaičiuojamos tokiu būdu, kad sprogimo reakcijos produktai būtų vanduo, azotas ir anglies dvideginis, t.y. dujiniai produktai, mažiausiai pavojingi žmogaus organizmui. Jeigu SM sudėtyje yra deguonies perteklius arba trūkumas, palyginti su reikalingu jo kiekiu, tai po sprogimo susidaro nuodingi anglies monoksidas ir azoto oksidai.

Anglies monoksidas CO (smalkės), patekęs į žmogaus plaučius, geba jungtis su raudonaisiais kraujo kūneliais, kurie deguonį iš plaučių perneša audiniams ir tokiu būdu blokuoja deguonies pasisavinimą. Esant kraujuje daugiau kaip 1% anglies monoksido, organizmas miršta.

Azoto oksidai NO ir NO₂ plaučiuose virsta azoto (HNO₃) ir nitrilo (HNO₂) rūgštimis, kurios sukelia plaučių edemą ir vėliau – mirtį. Azoto oksidai ypač pavojingi, nes gali kauptis organizme.

Sprogimo energija, galutiniai sprogimo produktai, sprogimo liepsna ir kiti sprogimo reiškiniai priklauso nuo sprogstamajame mišinyje esančių degiųjų elementų ir deguonies santykio, t.y. nuo deguonies balanso. Deguonies balansas (DB) yra deguonies perteklius arba trūkumas sprogstamojoje medžiagoje, palyginti su deguonies kiekiu, reikalingu visiškai anglies ir vandenilio oksidacijai iki angliarūgštės ir vandens, išreikštas procentais, palyginti su SM mase.

Deguonies balansas gali būti apskaičiuotas pagal formulę

$$DB = \frac{16 \cdot n \cdot 100}{M} ;$$

čia n – deguonies atomų perteklius arba trūkumas,

16 – deguonies atominė masė,

M – medžiagos molio masė.

Šiuo požiūriu visas sprogstamąsias medžiagas galima suskirstyti į tris grupes.

1. Sprogstamosios medžiagos su pakankamu deguonies kiekiu, kuris reikalingas visiškam degiųjų elementų sudegimui (anglis oksiduojasi iki anglies dvideginio CO₂, o vandenilis – iki vandens).

SM (arba mišiniai), kuriose deguonies yra daugiau negu reikalinga visiškai degiųjų elementų oksidacijai, vadinamos sprogstamosiomis medžiagomis (arba mišiniais) su *teigiamu deguonies balansu*.

Jeigu deguonies sprogstamojoje medžiagoje yra lygiai tiek, kiek reikalinga visiškai degiųjų elementų oksidacijai, tai tokios SM (arba mišiniai) vadinamos SM su *nuliniu deguonies balansu*.

2. Sprogstamosios medžiagos, kuriose trūksta deguonies visiškai degiųjų elementų sudegimui, vadinamos SM su *neigiamu deguonies balansu*.

3. *Bedeguonės sprogstamosios medžiagos.*

Junginio (arba mišinio) deguonies balansui apskaičiuoti reikia parašyti degiųjų elementų oksidacijos reakciją: anglies iki CO₂ ir vandenilio iki H₂O. Po to apskaičiuoti deguonies molių skaičių, reikalingą degiųjų elementų sudegimui. Skirtumas tarp esančio deguonies kiekio ir reikalingo visiškai sudegimui ir yra deguonies trūkumas arba perteklius, kitaip vadinamas deguonies balansu.

Deguonies balansas dažnai išreiškiamas masės procentais arba gramais vienam SM gramui.

Kartais kiekybiniam SM deguonies balanso įvertinimui vartojama deguonies koeficiento sąvoka.

Deguonies koeficientas yra deguonies kiekis, esantis sprogstamojoje medžiagoje, išreikštas procentais, palyginti su deguonies kiekiu, reikalingu visiškai anglies ir vandenilio oksidacijai iki angliarūgštės ir vandens.

$$DK = \frac{n_1}{n_2} \cdot 100 ;$$

čia n_1 – deguonies atomų, esančių sprogstamojoje medžiagoje, skaičius;

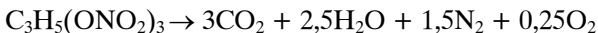
n_2 – deguonies atomų, reikalingų visiškai anglies ir vandenilio oksidacijai, skaičius.

Praktiškai tarp anglies, deguonies, vandenilio ir azoto, esančių SM, gali vykti įvairios reakcijos. Pagrindinės jų pateiktos 13 lentelėje.

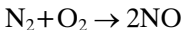
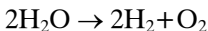
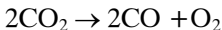
Pagrindinių reakcijų tarp anglies, deguonies, vandenilio ir azoto lygtys ir šiluminiai efektai

Reakcija	Šiluminis efektas, kcal	Reakcija	Šiluminis efektas, kcal
$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	+52,8	$2H_2 + O_2 + 2C \rightarrow CH_4 + CO_2$	-3,5
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	+94,5	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	+18,4
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (garai)	+115,4	$H_2 + 2C \rightarrow C_2H_2$	-57,1
$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	+9,8	$2C + N_2 + H_2 \rightarrow 2HCN$	-65,8
$2H_2 + CO_2 \rightarrow 2H_2O + C$	+21,6	$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	+21,0
$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	+59,1	$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$	-43,2
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ (garai)	+57,8	$2N_2 + O_2 \rightarrow 2N_2O$	-35,4
$2CO \rightarrow CO_2 + C$	+41,2	$N_2 + 2O_2 \rightarrow 2NO_2$	-8,2

Reikia pažymėti, kad sąveikoje tarp anglies, deguonies, vandenilio ir azoto daugiausia šilumos išsiskiria, kai anglis sudega iki CO_2 , o vandenilis – iki H_2O . Vadinas, sprogstamosioms medžiagoms su teigiamu arba nuliniu deguonies balansu galima laikyti, kad visa anglis oksiduojasi į angliarūgštę ir vandenilis į vandenį, o azotas ir deguonies perteklius išsiskiria elementarios būsenos. Pavyzdžiui:



Tarp sprogimo produktų gali vykti antrinės reakcijos, pavyzdžiui:

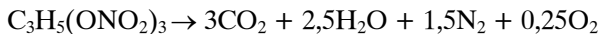


Tačiau šių antraeilių komponentų kiekis sprogimo produktuose yra nedidelis ir dažniausiai į šias reakcijas neatsižvelgiama.

Pateiksime keletą deguonies balanso ir deguonies koeficiento apskaičiavimo pavyzdžių.

1. Nitroglicerolio deguonies balanso ir deguonies koeficiento apskaičiavimai.

Nitroglicerolio degimo lygtis



Nitroglicerolio molekulė turi 9 atomus deguonies, o visiškai anglies ir vandenilio oksidacijai reikia 8,5. Vadinasi, nitroglicerolis turi deguonies perteklių, lygų $9 - 8,5 = 0,5$, taigi nitroglicerolis turi teigiamą deguonies balansą.

Procentais šis perteklius bus:

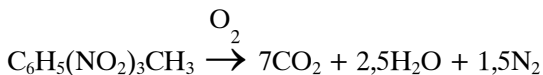
$$\text{DB} = \frac{16 \cdot n \cdot 100}{M} = \frac{16 \cdot 0,5 \cdot 100}{227} = +3,52\%.$$

Gramais šį perteklių išreikšime taip: 0,0352 g deguonies vienam nitroglicerolio gramui. Deguonies koeficientas

$$\text{DK} = \frac{9}{8,5} \cdot 100 = 105,9\%.$$

2. Trotilo deguonies balanso ir deguonies koeficiento apskaičiavimai.

Trotilo visiško degimo lygtis



Pradinėje medžiagoje yra $2 \cdot 3 = 6$ atomai deguonies, o visiškai trotilui sudegti reikia $7 \cdot 2 + 2,5 = 16,5$ deguonies atomų. Vadinasi, trūksta $6 - 16,5 = -10,5$ deguonies atomų, arba procentais

$$\text{DB} = \frac{16 \cdot (-10,5) \cdot 100}{227} = -74\% ,$$

taigi 100 g trotilo trūksta 74 g deguonies.

$$\text{Deguonies koeficientas DK} = \frac{6}{16,5} \cdot 100 = 36,4\%.$$

3. Sprogstamąjį mišinį sudaro 24% ksililo ir 76% amonio salietros. Apskaičiuosime šio mišinio deguonies balansą ir deguonies koeficientą.

Iš pradžių nustatysime molekulinis šio mišinio santykius.

Ksililo $C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$ molinė masė lygi 241. Amonio salietros NH_4NO_3 molinė masė lygi 80.

Sudaroma lygtis $241x : 80y = 24 : 76$ (čia x ir y – ksililo ir amonio salietros molių skaičius sprogstamajame mišinyje).

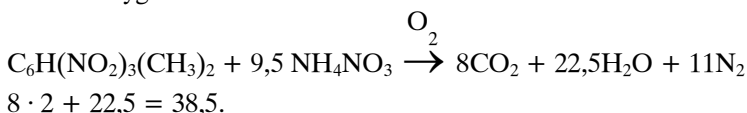
Tarkim, kad $x = 1$, tuomet

$$y = \frac{241 \cdot 76}{80 \cdot 24} = 9,5.$$

Vadinasi, pateiktą procentinę sprogstamojo mišinio sudėtį atitiks $C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2 + 9,5 NH_4NO_3$ molekulinė sudėtis.

Deguonies atomų skaičius šiame mišinyje bus $6 + 9,5 \cdot 3 = 34,5$.

Deguonies atomų skaičių, reikalingą visiškam mišinio sudegimui, apskaičiuosime iš lygties



Deguonies atomų trūkumas bus $34,5 - 38,5 = -4$ atomai, procentais tai sudarys

$$\frac{16 \cdot n \cdot 100}{xM_1 + yM_2} = - \frac{16 \cdot (-4) \cdot 100}{241 + 760} = -6,39\%.$$

$$DK = \frac{34,5}{38,5} \cdot 100 = 89,6\%.$$

4. Sprogstamąjį mišinį sudaro 58,8% tetranitrometano $C(NO_2)_4$, 21,3% trinitrobenzeno $C_6H_3(NO_2)_3$ ir 19,8% dinitrometilanilino $C_6H_3(NO_2)_2NHCH_3$. Reikia nustatyti mišinio DB ir DK. Iš pradžių apskaičiuosime šių junginių molio mases.

$$M_{C(NO_2)_4} = 196;$$

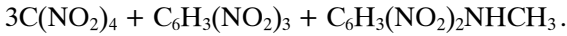
$$M_{C_6H_3(NO_2)_3} = 213;$$

$$M_{C_6H_3(NO_2)_2NHCH_3} = 197.$$

Šio mišinio moliniai santykiai bus

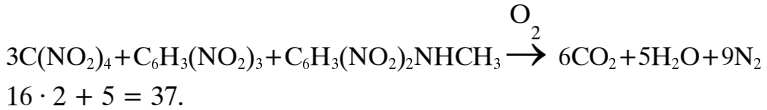
$$\frac{588}{196} = 3, \quad \frac{213}{213} = 1, \quad \frac{198}{197} = 1.$$

Vadinasi, šią mišinio sudėtį atitiks toks molekulių skaičius:



Mišinyje bus $3 \cdot 8 + 6 + 4 = 34$ atomai deguonies.

Atomų skaičių, reikalingą sudegimui, apskaičiuosime pagal lygtį:



Deguonies trūkumas bus $34 - 37 = -3$ atomai, procentais

$$DB = \frac{16 \cdot n \cdot 100}{3M_1 + M_2 + M_3} = \frac{16 \cdot (-3) \cdot 100}{196 \cdot 3 + 213 + 197} = -4,8\%, \quad o$$

$$DK = \frac{34}{37} \cdot 100 = 91,89\%.$$

Pateiktų pavyzdžių pagrindu parašysime koreliaciją tarp SM deguonies balanso ir deguonies koeficiento:

$$DB > 0 \quad DK > 100\%$$

$$DB = 0 \quad DK = 100\%$$

$$DB < 0 \quad DK < 100\%$$

5.2. Sprogstamųjų mišinių sudarymas

Sudarant sprogstamąjį mišinį reikia siekti, kad galutiniai sprogimo produktai būtų nekenksmingi, mišinys pakankamai galingas, taigi šių sprogstamųjų mišinių deguonies balansai turi būti artimi nuliui arba šiek tiek teigiami.

Mišinių apskaičiavimai yra labai elementarūs ir atliekami tokia tvarka.

Turime vieną medžiagą A, kurios deguonies balansas teigiamas ir lygus $a\%$, ir kitą medžiagą B, kurios deguonies balansas neigiamas ir lygus $(-b\%)$. Apskaičiavimai atliekami 1 kg mišinio.

1000 g mišinio su nuliniu deguonies balansu paruošti reikia paimti m dalių A medžiagos ir n dalių B medžiagos.

Pagrindinės sąlygos:

$$m \cdot a - n \cdot b = 0 \quad \text{ir} \quad m + n = 1000.$$

Todėl $m = 1000 - n$, tuomet $(1000 - n) \cdot a - n \cdot b = 0$.

Pertvarkius lygtis gausime, kad

$$n = \frac{1000 \cdot a}{a + b} \quad \text{ir} \quad m = \frac{1000 \cdot b}{a + b} \quad \text{arba} \quad m = 1000 - \frac{1000 \cdot a}{a + b}.$$

Vadinasi, mišiniui reikia paimti $\frac{1000 \cdot b}{a + b} = m$ dalių medžiagos A ir

$$\frac{1000 \cdot a}{a + b} = n \text{ dalių medžiagos B.}$$

Procentais mišiniui reikia paimti komponento A = $\frac{100 \cdot b}{a + b} \%$, o

komponento B = $100 - \frac{100 \cdot b}{a + b}$, arba $\frac{100 \cdot a}{a + b} \%$.

Kartais reikia pagaminti SM mišinį su reikiamu neigiamu arba teigiamu deguonies balansu. Tuomet galima pasinaudoti formule

$$m = \frac{100(b - c)}{a + b}, \quad \text{arba} \quad n = \frac{100(a - c)}{a + b};$$

čia c yra siekiamas sprogstamojo mišinio deguonies balansas, išreikštas $\%$.

Pateiksime keletą mišinių sudarymo pavyzdžių.

1. Sudaryti trinitronaftaleno ir amonio salietros mišinį su nuliniu deguonies balansu.

Iš pradžių apskaičiuosime komponentų deguonies balansą.

Trinitronaftaleno:



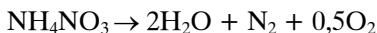
Trinitronaftaleno molekulėje yra 6 deguonies atomai, o degiesiems elementams sudegti reikia $10 \cdot 2 + 2,5 = 22,5$ atomo.

Vadinasi, trinitronaftalenui trūksta $6 - 22,5 = -16,5$ atomo deguonies, procentais tai bus

$$- \frac{16 \cdot 16,5 \cdot 100}{263} = -100,4\% = -b\%.$$

Minuso ženklas reiškia deguonies trūkumą. Čia 263 yra trinitronaftaleno molio masė.

Amonio salietros:



Procentais deguonies perteklius bus

$$\frac{16 \cdot 1 \cdot 100}{80} = 20\% = a\% \quad (80 \text{ yra amonio salietros molio masė}).$$

Vadinasi, amonio salietros kiekis mišinyje bus

$$m = \frac{b}{a+b} \cdot 100 = \frac{100,4 \cdot 100}{100,4 + 20} = 83,39\%,$$

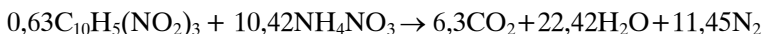
o trinitronaftaleno $100 - 83,39 = 16,6\%$, arba svorio vienetais atitinkamai 833,9 ir 166,1 g.

Dabar patikrinsime, ar teisingai sudarėme mišinį. Iš pradžių nustatysime komponentų molinius santykius 1 kg mišinio.

$$833,9 : 80 = 10,42 \text{ molio},$$

$$166,1 : 263 = 0,63 \text{ molio}.$$

Šį mišinio komponentų santykį atitiks degimo lygtis:



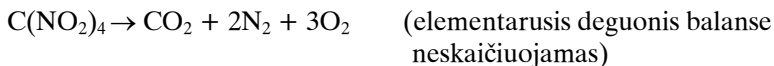
Mišinyje yra $0,63 \cdot 2 \cdot 3 + 10,42 \cdot 3 = 35,04$ atomo deguonies, degimui sueikvota $6,3 \cdot 2 + 22,42 = 35,02$.

Vadinasi, mišinys sudarytas teisingai. Skirtumas 0,02 – dėl komponentų molio masių suapvalinimo.

2. Sudaryti tetranitrometano ir ksililo mišinį, kurio deguonies balansas nulinis.

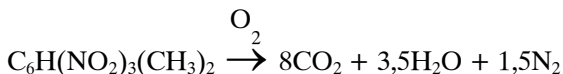
Apskaičiuosime komponentų deguonies balansą.

Tetranitrometano:



$$a\% = \frac{16 \cdot 6 \cdot 100}{196} = 49\% .$$

Ksililo:



Turime 6 deguonies atomus, o reikia $8 \cdot 2 + 3,5 = 19,5$ atomo.

$$b\% = - \frac{16 \cdot 13,5 \cdot 100}{241} = -89\% .$$

Tetranitrometano reikia paimti:

$$\frac{100 \cdot 89}{89 + 49} = 64,5\% , \text{ ksililo } 100 - 64,5 = 35,5\% .$$

Patikrinsime, ar teisingai sudarėme mišinį, ir apskaičiuosime komponentų molinius santykius:

$$645 : 196 = 3,29 \text{ ir } 355 : 241 = 1,47, \text{ arba}$$

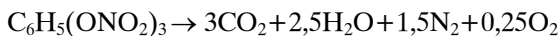


Mišinyje turime $1,47 \cdot 6 + 3,29 \cdot 8 = 35,14$ atomo deguonies, degimui reikia $15,0 \cdot 2 + 5,15 = 35,15$ atomo.

Mišinys sudarytas teisingai.

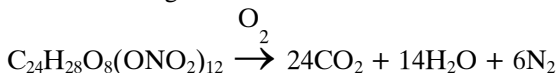
3. Sudaryti nitroglicerolio ir piroksilino (12% azoto) mišinį, kurio deguonies balansas nulinis.

Nitroglicerolio deguonies balansas



$$a\% = \frac{16 \cdot 0,5 \cdot 100}{227} = 3,52\% .$$

Piroksilino deguonies balansas



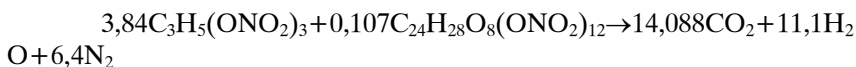
$$b\% = - \frac{16 \cdot 18 \cdot 100}{1188,3} = -24,236\% .$$

Nitroglicerolio reikia paimti

$$\frac{100 \cdot b}{a + b} = \frac{100 \cdot 24,236}{3,52 + 24,236} = 87,3\% , \text{ piroksilino} - 100 - 87,3 = 12,7\% .$$

Patikrinsime apskaičiavimus. Nustatysime komponentų molinį santykį ir parašysime degimo lygtį.

$$873 : 227 = 3,84 \text{ ir } 127 : 1188,3 = 0,107 .$$



Turime deguonies 39,268 atomo, reikia – 39,276. Vadinas, mišinys sudarytas teisingai.

4. Sudaryti tokį amonio salietros ir dinitronaftaleno mišinį, kurio deguonies balansas būtų lygus (– 10%).

Mišinio komponentų deguonies balansai bus:

amonio salietros (žr. 1 pavyzdį) $a = 20\%$,

dinitronaftaleno



Deguonies yra 4 atomai, reikia $10 \cdot 2 + 3 = 23$.

Skirtumas $4 - 23 = -19$;

$$b\% = - \frac{19 \cdot 16 \cdot 100}{218} = -139,45\% .$$

Norėdami nustatyti mišinio komponentų procentinę sudėtį panaudosime formulę

$$\frac{100(a - c)}{a + b} = \frac{100(20 + 10)}{20 + 139,45} = \frac{3000}{159,45} = 18,81\%.$$

Dinitronaftaleno reikia paimti 18,81%, amonio salietros – 100–18,81=81,19%.

Patikrinsime atliktus apskaičiavimus.

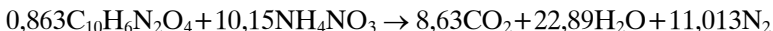
Atliksime veiksmus: nustatysime komponentų molinius santykius, atitinkančius gautą procentinę sudėtį, parašysime mišinio visiško sudegimo lygtį ir apskaičiuosime jo deguonies balansą.

Dinitronaftaleno:

$$\frac{188,1}{218} = 0,863.$$

Amonio salietros:

$$\frac{811,9}{80} = 10,15.$$



Pagal mišinio degimo lygtį apskaičiuojame, kad mišinyje yra $0,863 \cdot 4 + 10,15 \cdot 3 = 33,9$ atomo deguonies, o mišiniui visiškai sudegti reikia $8,63 \cdot 2 + 22,89 = 40,15$ atomo deguonies. Vadinasi, trūksta $33,9 - 40,15 = -6,25$ atomo deguonies. Tokio mišinio deguonies balansas bus:

$$DB = - \frac{16 \cdot (-6,25) \cdot 100}{0,863 \cdot 218 + 812} = -10\%.$$

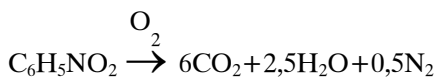
Mišinys sudarytas teisingai.

5. Sudaryti tetranitrometano ir nitrobenzeno mišinį, kad deguonies balansas būtų lygus (– 20%).

Apskaičiuojame mišinio komponentų deguonies balansą:

tetranitrometano (žr. 2 pavyzdį) $DB = +49\%$,

nitrobenzeno



Deguonies skirtumas bus $2 - 6 \cdot 2 + 2,5 = -12,5$;

$$\text{DB} = - \frac{12,5 \cdot 16 \cdot 100}{123} = -162,6\% = -b\%.$$

Dabar, pasinaudoję formule $\frac{100(a - c)}{a + b}$, nustatysime sudaromo mišinio sudėtį:

$$\frac{100(49 + 20)}{49 + 162,6} = 32,6\%.$$

Taigi reikia paimti 32,6% nitrobenzeno ir $100 - 32,6 = 67,4\%$ tetranitrometano.

Kaip ir kitose užduotyse patikrinsime, ar teisingai sudarytas mišinys, ir nustatysime mišinio molinius santykius.

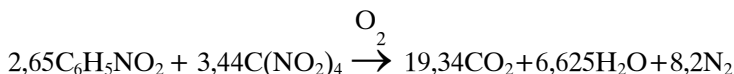
Nitrobenzeno:

$$\frac{326}{123} = 2,65.$$

Tetranitrometano:

$$\frac{674}{196} = 3,44.$$

Reakcijos lygtis bus:



Vadinasi, turime $2,65 \cdot 2 + 3,44 \cdot 8 = 32,82$ atomo deguonies, o reikia $19,34 \cdot 2 + 6,625 = 45,3$ atomo. Taigi trūkumas $32,82 - 45,3 = -12,48$ atomo deguonies, arba procentais

$$\frac{-12,48 \cdot 16 \cdot 100}{2,65 \cdot 123 + 196 \cdot 3,44} = -20\%.$$

Taigi mišinys sudarytas teisingai.

6. Sudaryti 1 kg mišinio, kurio sudedamosios dalys yra heksogenas, amonio salietra ir aliuminio milteliai. Deguonies balansas turi būti (-10%), o aliuminio šiame mišinyje – 5,4%.

Apskaičiuosime mišinio komponentų deguonies balansą.

Amonio salietros (žr. 1 pavyzdį) $a = 20\%$.

Heksogeno



Deguonies atomų skirtumas $2 - (3 \cdot 2) - 3 = -3$.

$$\text{DB} = - \frac{16 \cdot 3 \cdot 100}{222} = -21,62\% = -b\%.$$

Aliuminio miltelių: $2\text{Al} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$

$$- \frac{16 \cdot 3 \cdot 100}{2 \cdot 27} = -88,89\%.$$

Trikomponentės sistemos atveju turime sudaryti dvi dvikomponentes sistemas. Šiuo atveju pirma – aliuminio miltelių ir amonio salietros, antra – heksogeno ir amonio salietros, atsižvelgus į užduoties sąlygas.

Nustatysime aliuminio-amonio salietros sudėtį:

$$\frac{100(20 + 10)}{20 + 88,89} = \frac{3000}{108,89} = 27,55\% \text{ aliuminio ir } 100 - 27,55 = 72,45\%$$

amonio salietros. Kadangi 1 kg mišinio pagal užduoties sąlygą turėtų būti 54 g aliuminio, tai amonio salietros kiekį nustatysime iš proporcijos

$$\begin{array}{r} 27,55 - 72,45 \\ 54 \quad - x \\ \hline x = \frac{72,45 \cdot 54}{27,55} = 142 \text{ g.} \end{array}$$

Taigi 54 g aliuminio oksidacijai mums reikia paimti 142 g amonio salietros, o heksogeno ir amonio salietros mišiniui lieka $1000 - 54 - 142 = 804 \text{ g}$.

Dabar nustatysime heksogeno ir amonio salietros mišinio procentinę sudėtį, kad mišinio deguonies balansas būtų (– 10%).

$$\frac{100(20 + 10)}{20 + 21,62} = \frac{3000}{41,62} = 72,08\% \text{ heksogeno, arba } 100 \text{ g heksoge-}$$

no ir amonio salietros mišinio reikia paimti 72,08 g heksogeno, o 804 g mišinio paimsime $\frac{804 \cdot 72,08}{100} = 579,5$ g heksogeno ir $804 - 579,5 = 224,5$ g amonio salietros.

1 kg mišinio sudaro 579,5 g heksogeno, 54 g aliuminio ir $142 + 224,5 = 366,5$ g amonio salietros.

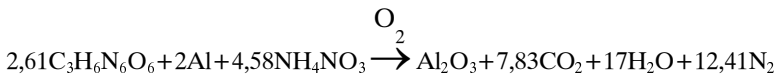
Vadinasi, mišinį sudaro 57,95% heksogeno, 5,40% aliuminio miltelių ir 36,66% amonio salietros.

Dabar patikrinsime, ar teisingai sudarėme mišinį ir apskaičiuosime jo deguonies balansą. Išreikšime mišinio sudėtį moliniais santykiais:

$$\text{heksogeno } \frac{579,5}{222} = 2,61,$$

$$\text{aliuminio: } \frac{54}{27} = 2,0,$$

$$\text{amonio salietros } \frac{266,6}{80} = 4,58.$$



Deguonies atomų skaičius šiame mišinyje bus $2,61 \cdot 6 + 4,58 \cdot 3 = 29,40$, o reikia $3 + 7,83 \cdot 2 + 17 = 35,66$. Vadinasi, trūksta $29,40 - 35,66 = -6,26$ atomo deguonies.

Procentais tai sudarys

$$\frac{-6,26 \cdot 16 \cdot 100}{1000} = -10\%.$$

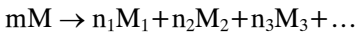
Mišinys sudarytas teisingai.

6. Dujinių sproginio produktų tūris ir jo nustatymas

Sproginio produktų tūrį galima nustatyti dviem būdais: apskaičiuoti pagal SM skilimo reakciją.

eksperimentiškai – nustatyti tūrį dujų, susidarančių sproginio ar sudegus tam tikram SM kiekiui.

Apskaičiavimas pagal SM skilimo reakciją. Sproginio metu susidariusių dujų tūris apskaičiuojamas remiantis Avogadro dėsnio ir SM sproginio virsmo lygtimi. Žinoma, kad standartinėmis sąlygomis ($p=101325$ Pa= 760 mm Hg st.= 1 atm., $t=0^{\circ}\text{C}$ arba 273 K) bet kurių dujų molis užima $22,4$ l tūrį. Sproginios medžiagos skilimo reakcija gali būti parašyta tokia:



čia M – SM molio masė;

m – SM molių skaičius;

M_1, M_2, M_3, \dots – produktų molio masės;

n_1, n_2, n_3, \dots – šių produktų atitinkamas molių skaičius.

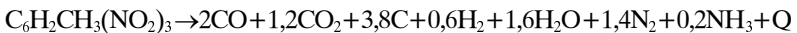
Santykinis dujų tūris, arba dujų, susidariusių sproginio 1 kg SM, tūris:

$$V_0 = \frac{(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)}{mM} \cdot 22,4 \cdot 1000 \text{ l/kg, esant } t=0^{\circ}\text{C ir } p=760$$

mm Hg stulpelio = 101325 Pa = 1 atm.

Skilimo produktai, kurie sproginio temperatūroje yra dujos, o 0°C temperatūroje faktiškai yra skystos arba kietos medžiagos, sąlygiškai laikomi dujomis ir todėl skaičiuojant tūrį įskaitomi. Medžiagų, kurios sproginio metu yra skystos arba kietos, tūris atmetamas.

Pavyzdys. Apskaičiuoti trotilo sproginio produktų tūrį. Trotilo skilimo reakcijos lygtis:



$$V_0 = \frac{(2 + 1,2 + 0,6 + 1,6 + 1,4 + 0,2) \cdot 22,4 \cdot 1000}{227} = 691 \text{ l/kg.}$$

Esant 0°C temperatūrai ir 760 mm Hg st. ($1,01325 \cdot 10^5$ Pa) slėgiui vanduo yra garų būsenos.

Dujų, susidariusių sprogus komponentų mišiniui, tūris nustatomas kaip dujų, susidariusių iš atskirų sprogstamojo mišinio komponentų, tūrių suma.

Nustatysime dujinių produktų, susidariusių sprogus amonitui Nr.6ŽV*, tūrį. Skilimas vyksta pagal lygtį:



$$V = \frac{(7 + 23,5 + 12) \cdot 22,4 \cdot 1000}{1 \cdot 227 + 10,5 \cdot 80} = 896 \text{ l/kg.}$$

Ekperimentinis sprogimo produktų tūrio nustatymas. Santykinis sprogimo produktų tūris nustatomas plieniniame storų sienų cilindre, kuris uždaromas plieniniu dangčiu varžtais ir vadinamas Bichelio bomba. Kai SM užtaisas šioje bomboje sprogs, atšaldžius dujas joje išmatuojamas slėgis ir patalpos temperatūra. Po to, žinant bombos tūrį, apskaičiuojamas sausų dujų tūris V_0 pagal formulę

$$V_0 = \frac{V(p - p_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 273}{760 \cdot T \cdot q} \text{ 1000 l/kg;}$$

čia V – bombos tūris, l;

p – slėgis bomboje, mm Hg st.;

T – absoliučioji temperatūra;

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ – sočiųjų vandens garų tamprumas, esant T temperatūrai,

mm Hg st.;

q – SM mėginio masė, g.

7. Sprogimo produktų slėgis

Šiame skirsnyje nagrinėjamas sprogimo produktų slėgis, kai nevyksta smūginės bangos plėtimasis, t.y. nėra detonacijos. Šios priklausomybės galioja parakų ir SM degimo metu.

* Amonito Nr.6ŽV sudėtis: 79% amonio salietros NH_4NO_3 ir 21% trotilo $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3(\text{NO}_2)_3$.

Parakų degimo produktų slėgio apskaičiavimas. Padarius prielaidą, kad dujiniams parako degimo produktams galioja idealiųjų dujų dėsniai ir visas paimtas parako kiekis pavirto dujomis, galima apskaičiuoti pagal Mendelejevo – Klapeirono lygtį susidariusių dujų slėgį V tūryje sprogus M kg parako:

$$p = nRT \frac{M}{V};$$

čia n – dujų, susidariusių sprogus 1 kg parako, molių skaičius.

$\frac{M}{V}$ yra parako masės M ir tūrio V , kuriame vyksta sproginimas, santykis, vadinamasis užtaiso tankis, kurį žymi Δ . Tuomet

$$p = nRT\Delta.$$

Sandauga nRT vadinama parako jėga ir žymima raide f . Dabar galima parašyti:

$$p = f \cdot \Delta.$$

Nustatysime f fizikinę prasmę. Tegul 1 kg parako sprogs ir susidariusios dujos plečiasi atmosferos slėgyje ($T = 273^\circ$) iki tūrio V_0 . Šiomis sąlygomis dujų išsiplėtimo darbas lygus $p_0 V_0$.

$$\text{Pagal Mendelejevo – Klapeirono lygtį } nR^* = \frac{p_0 V_0}{T}. \text{ Tai reiškia,}$$

kad dydis nR yra darbas, kurį atliktų dujos esant spaudimui p_0 , atšaldamos 1° . Iš čia išeina, kad parako jėga $f = nRT$ yra 1 kg dujų, atšalančių T laipsnių esant atmosferos slėgiui p_0 , išsiplėtimo darbas.

Parako jėgą galima padidinti keičiant jo sudėtį, kuomet padidėja T ir V_0 .

Formulė $p = f \cdot \Delta$ tinka tik labai mažiems užtaiso tankiams ir atitinkamai mažiems slėgiams, kuomet degimo produktams galima pritaikyti idealiųjų dujų lygtis. Esant dideliems užtaiso tankiams ir aukštiems slėgiams, degimo produktų ir idealiųjų dujų savybės skiriasi. Tuomet galioja Van der Valso lygtis:

$$(p + \beta)(V - \alpha) = nRT.$$

* R – dujų konstanta; jos reikšmė $0,08204 \text{ l} \cdot \text{atm}/1^\circ \text{ mol}$ ($1 \text{ l} \cdot \text{at} = 10,33 \text{ kgm}$).

β yra vidinis slėgis, sąlygojamas molekulių traukos, kuris yra mažas, palyginti su dideliu parakų slėgiu. Todėl parakų degimo produktams taikoma lygtis

$$p(V-\alpha) = nRT.$$

čia α – kovoliumas. Jis įskaito dujų tūrio dalį, kurią veikia molekulinės jėgos ir kurioje molekulės nejuda.

Teoriškai apskaičiuotas kovolio dydis apytikriai lygus keturgubam pačių molekulių tūriui. Tačiau teoriškai gana sunku apskaičiuoti molekulių tūrį. Todėl sprogimo slėgiui nustatyti naudojamas apytikris dujinių produktų kovoliumas, kurio reikšmė apytikriai lygi 0,001 normaliomis sąlygomis dujų užimamo tūrio.

Eksperimentinis parakų degimo produktų slėgio nustatymas. Parakų degimo dujinių produktų slėgio eksperimentinis nustatymas, kai parakas sudeginamas pastoviam tūryje, atliekamas manometrinėje bomboje – mažo tūrio patvariame plieniniame uždare inde. Slėgio registracijai naudojamas tenzometriniis daviklis, kurio konstrukcija pateikta A.Golbinderio laboratorinių darbų aprašyme [5].

II SKYRIUS. SPROGSTAMŪJŲ MEDŽIAGŲ SAVYBĖS, PANAUDOJIMAS IR GAVIMAS

1. Inicijuojančiosios sprogstamosios medžiagos

Grynos inicijuojančiosios sprogstamosios medžiagos, taip pat mišiniai su įvairiomis sprogstamosiomis arba nesprogstamosiomis medžiagomis naudojami padegimo (patroninėms, vamzdelinėms, elektrinėms padegimo kapsulėms) ir detonavimo (artilėrinėms sprogdinimo kapsulėms, elektriniams detonatoriams ir kt.) priemonėms gaminti. Jų tikslas – sužadinti sprogstamąjį virsmą užtaisuose. Šios priemonės veikia nuo paprasčiausio pradinio impulso: padega parako užtaisus ir detonuoja brizantines medžiagas.

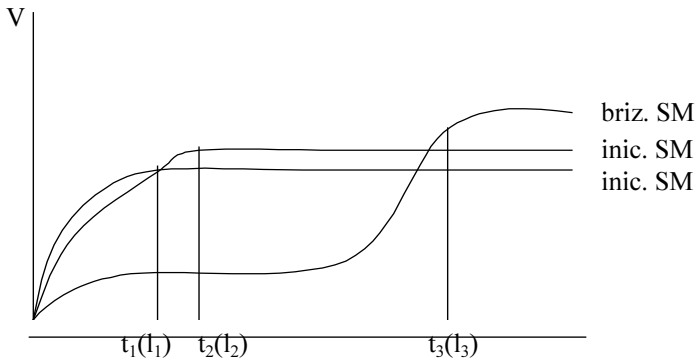
Pagrindinė šių SM savybė – jų gebėjimas, net esant labai mažam kiekiui, detonuoti nuo paprasčiausio pradinio impulso (liepsnos spindulio, smūgio, trinties, dūrio, elektrinio įkaičio, iškrovos). Tai galima būtų paaiškinti tokiu būdu. Inicijuojančiųjų SM sprogstamojo virsmo greitis per trumpą laiką padidėja iki detonavimo greičio. Stabiliai degti inicijuojančiosios SM gali tik ypatingomis sąlygomis, pvz., esant dideliems tankiams. O įprastinėmis sąlygomis nedideli inicijuojančiųjų SM kiekiai (dešimtosios gramo dalys ar net mažiau, atsižvelgiant į medžiagos cheminę prigimtį) detonuoja ir tik itin maži jų kiekiai dega. Šia inicijuojančiųjų SM savybe pasinaudojama brizantinių SM detonavimui sužadinti, pvz., gaminant sprogdinimo kapsules, kuriose inicijuojančiųjų medžiagų kiekiai sudaro iki dešimtųjų gramo dalių, taip pat gaminant padegimo kapsules, kai parakai ir kt. medžiagos užsiliepsnoja nuo šimtųjų inicijuojančiosios SM gramo dalių. Šių medžiagų degimas esant atmosferos slėgiui labai greitai pereina į detonaciją.

Inicijuojančiosios SM jautresnės išoriniams poveikiams, dėl to ir pavojingiau jas gaminti bei naudoti.

Inicijuojančiosios SM ne tokios galingos kaip brizantinės, nes jų detonavimo greitis dažniausiai mažesnis nei brizantinių SM.

Inicijuojančiųjų SM energetinės charakteristikos masės vienetui paprastai gerokai mažesnės nei brizantinių SM ir parakų. Tačiau skaičiuojant šias charakteristikas tūrio vienetui jų skirtumai nedideli, nes daugelio inicijuojančiųjų SM tankis 2-3 kartus viršija kitų SM tankį. Dėl mažo inicijuojančiųjų SM galingumo ir didelio jautrumo jos netinka kovinių šaudmenų užtaisams ir sprogdinimo trinkelėms.

Tačiau jos plačiai naudojamos inicijavimo priemonėms gaminti.



1 pav. Įvairių SM sprogstamojo virsmo greičio augimas

1 paveiksle pavaizduotas vienos brizantinės ir dviejų inicijuojančiųjų SM sprogstamojo virsmo greičio didėjimas. Horizontalioje absčių ašyje matyti proceso trukmė t arba sprogstamojo virsmo fronto kelio ilgis l , vertikalioje ordinačių ašyje – šių virsmų greičiai.

Inicijuojančiosioms SM būdingi maži virsmo išibėgėjimo periodai t_1 ir t_2 ir juos atitinkantys trumpi išibėgimo fronto kelio ilgiai l_1 ir l_2 , kol pasiekiamas ribinis pastovus detonavimo greitis.

Inicijuojančiosioms SM būdingas trumpas sprogstamojo virsmo išibėgėjimo kelias, be to, šios medžiagos turi būti pakankamai brizantiškos, kad sužadintų antrinių SM detonavimą. Sprogstamosios medžiagos, sužadintos mechaninės arba šiluminės energijos impulsų, skyla. Šio skilimo greitį smarkiai padidina reakcijos produktai (azoto rūgštis, azoto oksidai). Vėliau, dėl pradinės SM kiekio sumažėjimo, skilimo greitis mažėja. Tam tikru momentu skilimo reakcijos metu išsiskiriančios šilumos kiekis viršija jos išekvojimą (dėl šilumos laidumo, garavimo). Proceso izotermiškumas suyra. Jei tuo metu yra dar pakankamas pradinės medžiagos kiekis, tai jos temperatūra pradeda didėti; tai greitina reakciją, kuri baigiasi pliūpsniu - reiškiniu su garso efektu ir liepsna.

Ta minimali temperatūra, kai pažeidžiamas degimo proceso izotermiškumas ir dėl staigiai padidėjusio reakcijos greičio įvyksta sprogstamasis virsmas, vadinama pliūpsnio temperatūra. Sprogstamosios medžiagos pliūpsnio temperatūra nustatoma kaip minimali temperatūra, iki kurios reikia įkaitinti sprogstamąją medžiagą, kad joje įvyktų sprogstamasis virsmas, kurį lydi garso efektas ir liepsna.

Yra žinoma daug inicijuojančiųjų medžiagų, tačiau praktiškai naudojama tik keletas jų: gyvsidabrio fulminatas (trivialusis pavadinimas - sprogsius gyvsidabris), švino azidas, švino trinitrorezorcinatas, arba švino stifnatas, tetrazenas.

Susipažinkime su šiomis svarbiomis sprogstamosiomis medžiagomis.

1.1. Gyvsidabrio fulminatas

Gyvsidabrio fulminatas $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ yra fulminato rūgšties HONC gyvsidabrio druska. Yra žinoma ir daugiau šios rūgšties druskų, kurios irgi yra sprogstamosios, tačiau praktiškai nenaudojamos. Fulminato rūgšties druskos vadinamos fulminatais.

Gyvsidabrio fulminatas pirmą kartą buvo panaudotas 1815 m. pagdegimo kapsulėse, o 1865 m. – sprogdinimo kapsulėse.

Gyvsidabrio fulminatas yra balta arba pilka kristalinė medžiaga, kurios tankis $4,31\text{g/cm}^3$ (presuoto gyvsidabrio fulminato tankis – $3,0\text{--}4,0\text{g/cm}^3$). Jis lengvai sprogsta nuo menkausio smūgio.

Gyvsidabrio fulminatas nehigroskopiškas ir mažai tirpus vandenyje. Vanduo sumažina jo jautrumą mechaniniam ir kitų rūšių pradinio impulso poveikiams. Esant 10% drėgnumui, gyvsidabrio fulminatas gali sudegti atviroje aplinkoje nesprogdamas (nedetonuoja), esant 30% drėgnumui – net neužsidega, todėl saugumo tikslais jis laikomas vandenyje. Virinant jis skyla, paprastai organiniuose tirpikliuose netirpsta, tačiau gerai tirpsta amoniako ir kalio cianido vandeniniuose tirpaluose. Koncentruotos rūgštys ir šarmai skaldo gyvsidabrio fulminatą, koncentruotoje sieros rūgštyje jis sprogsta.

Gyvsidabrio fulminatas praktiškai nereaguoja su nikeliumi, alavu, švinu, drėgnoje aplinkoje lėtai reaguoja su variu ir sudaro vario fulminatą, kuris yra jautresnis trinčiai nei gyvsidabrio fulminatas. Energingiau gyvsidabrio fulminatas, išskirdamas didelį šilumos kiekį, reaguoja su aliuminiu; gali įvykti sprogdymas, dėl to jo negalima laikyti aliuminio apvalkaluose.

Cheminis gyvsidabrio fulminato patvarumas jo praktiniam panaudojimui yra pakankamas. Esant žemoms temperatūroms jis patvarus, ilgai kaitinamas 90°C ir aukštesnėje temperatūroje – skyla.

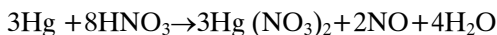
Pliūpsnio temperatūra - $173^\circ\text{--}180^\circ\text{C}$. Iš naudojamų inicijuojančiųjų SM gyvsidabrio fulminatas yra jautriausias. Detonavimo greitis yra 4900 m/s ir esant maksimaliausiam tankiui siekia 5600 m/s . Gyvsidabrio fulminato inicijuojanti geba yra gan aukšta. Ribinė inicijuojanti užtaiso masė trotilui – $0,36\text{ g}$, tetrilui – $0,29\text{ g}$.

Gyvsidabrio fulminatas naudojamas padegimo kapsulėse mišinyje su chloratu (pvz., KClO_3) arba antimoniu (stibio sulfidas). Hg fulminato kiekis svyruoja nuo 25 iki 50%, kai visa kapsulės masė – 0,015 – 0,075 g.

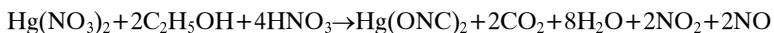
Dėl savo nepaprastai didelio jautrumo gyvsidabrio fulminatas nenaudojamas artilerinėse sprogdinimo kapsulėse. Detonatoriai Nr. 8 (Hg fulminato ir tetrilo mišinys) gaminami pramoniniams sprogdinimo darbams. Kaip ir kitos inicijuojančiosios medžiagos gyvsidabrio fulminatas gabenam tik gaminių – detonatorių arba padegimo kapsulių pavidalu.

Gyvsidabrio fulminatui gauti naudojamas metalinis gyvsidabris, koncentruota 62% azoto rūgštis, 96% etanolis, kartais druskos rūgštis ir vario pjuvenos.

Iš pradžių gyvsidabris tirpinamas azoto rūgštyje. Vyksta reakcija:



Antra stadija – gyvsidabrio fulminato gavimas. Proceso pabaigoje iškrenta sunkusis gyvsidabrio fulminatas. Gyvsidabrio nitrato sąveika su etanoliumi gana sudėtinga, nes vyksta daug šalutinių reakcijų. Ši sąveika, atmetus šalutines reakcijas, išreiškiama tokia lygtimi:



Gaminant inicijuojančius mišinius detonatoriams gyvsidabrio fulminatas dehidratuojamas.

1.2. Švino azidas

Švino azidas $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ yra azoto vandenilio rūgšties HN_3 švino druska. Azoto vandenilio rūgštis – bespalvis, lakus ir nuodingas skystis, pakankamai jautri ir galinga sprogstamoji medžiaga. Kaip SM azoto vandenilio rūgštis nenaudojama dėl jos ypatingo jautrumo ir pavojingumo. Šios rūgšties žinomos druskos, kurios yra kietos SM, išskyrus švino azidą $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, dėl didelio jautrumo ir mažos inicijuojančios gebos arba didelės kainos (pvz., sidabro azidas AgN_3) nenaudojamos.

Švino azidas yra balta smulkiakristalinė medžiaga, kurios tankis $4,71 \text{ g/cm}^3$ (presuoto – $3-3,5 \text{ g/cm}^3$).

Švino azidas dėl savo mikrokristališkumo ir naudojimo patogumo (nebirus) dėlei gaminamas mažų granuliu pavidalu.

$Pb(N_3)_2$ praktiškai nehigroskopiškas ir netirpsta vandenyje. Drėgnoje aplinkoje gyvsidabrio fulminatas jautrus mechaniniams poveikiams ir detonuoja. Švino azidas skyla ilgai virinant vandenyje, rūgštyse ir šarmuose.

Cheminis švino azido patvarumas patenkina reikalavimus, keliamus jo praktiniam panaudojimui. Ilgai šildomas iki $100^{\circ}C$ nekeičia savo savybių.

Saulėje susidaręs plonas patamsėjęs medžiagos sluoksnis stabdo giluminio švino azido skilimo procesą. $Pb(N_3)_2$ pliūpsnio temperatūra – apie $325 - 340^{\circ}C$, nuo liepsnos jis užsiliepsnoja šiek tiek sunkiau nei gyvsidabrio fulminatas.

Mechaniniams poveikiams švino azidas 2-3 kartus mažiau jautrus nei gyvsidabrio fulminatas. Skirtingai nuo gyvsidabrio fulminato presavimo slėgis ($500-600 \text{ kg/cm}^2$) ir žema temperatūra nemažina švino azido jautrumo.

Švino azido sprogstamojo virsmo greičio augimo periodas labai trumpas, todėl net mažiausi šios SM kiekiai gerai detonuoja nuo visų paprasčiausių rūšių pradinio impulso.

Švino azido detonavimo greitis $4500 - 4700 \text{ m/s}$. Jo mažų kiekių inicijuojanti geba 5-10 kartų viršija gyvsidabrio fulminato gebą.

Ribinė švino azido inicijuojančio užtaiso masė trotilui – $0,09 \text{ g}$, tetrilui – $0,025 \text{ g}$.

Švino azidas padegimo kapsulėse nenaudojamas, kadangi net mažiausi jo kiekiai detonuoja. Dėl mažo švino azido jautrumo ir didelės inicijuojančios gebos jis plačiai panaudojamas kombinuotose artilerinėse sprogdinimo kapsulėse, kur detonavimo impulsas yra liepsna ir dūris, taip pat detonatoriuose. Jautrumui padidinti minėtuose detonatoriuose švino azido sluoksnis padengiamas švino stiftatu arba kitos sudėties kompozicija.

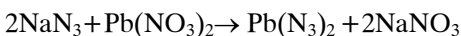
Švino azidas, palyginti su gyvsidabrio fulminatu, turi tam tikrų privalumų:

jo inicijuojantis poveikis žymiai didesnis, todėl švino azido kiekis sprogdinimo kapsulėse 2 – 2,5 karto mažesnis nei gyvsidabrio fulminato;

jis mažiau jautrus sutrenkimui ir dėl šios savybės naudojamas artilerinėse sprogdinimo kapsulėse.

Švino azidui gauti naudojamos nebrangios pirminės medžiagos, o gyvsidabrio fulminatui gauti reikia brangaus gyvsidabrio.

Švino azidas $Pb(N_3)_2$ gaunamas natrio azidui reaguojant su švino nitratu:



Natrio azidas gaunamas metaliniam natriui reaguojant su amoniaku; po to reakcijos produktas natrio amidas, reaguodamas su azoto oksidu N_2O , gaunamu skylant amonio nitratai, sudaro natrio azidą, naudojamą švino azido sintezėje.

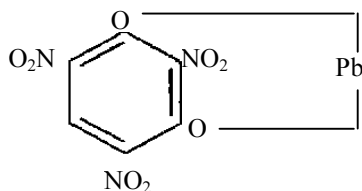
Švino azidas nusėda kaip smulkūs nebirūs kristalai, todėl netinka detonatoriams. Sumaišius švino azidą su parafinu, dekstrinu arba kita klijinga medžiaga, flegmatizuojančia švino azidą, gaunamas mišinys, kuris granuliuojamas ir naudojamas detonatorių gamyboje. Švino azido gamyba pavojinga, todėl jis išgaunamas mažomis porcijomis betonuotoje kabinoje.

1.3. Švino stifnatas (PbTNR)

Švino stifnatas, arba švino trinitrorezorcinatas $C_6H(NO_2)_3O_2Pb \cdot H_2O$, yra stifno rūgšties, arba trinitrorezorcinolio $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$, druska.

Struktūriškai švino stifnatą galima pavaizduoti taip:

Švino stifnatas yra tamsiai geltonos spalvos kieta smulkiakristalinė



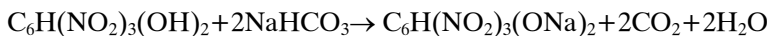
medžiaga. Jo tankis – apie $3,12 \text{ g/cm}^3$ (presuoto – $2,9 \text{ g/cm}^3$). Švino stifnatas, kaip ir švino azidas, praktiškai naudojamas granuliuotas.

Švino stifnatas chemiškai atsparus. Šildomas daugiau kaip 100°C temperatūroje netenka kristalizacinio vandens. Skyla 200° temperatūroje. 275°C temperatūroje užsiliepsnoja, skleisdamas galingą liepsnos spindulį. Šviesoje švino stifnatas tamsėja ir skyla. Jautrumas smūgiui 6 kartus mažesnis negu gyvsidabrio fulminato ir 2 kartus mažesnis negu švino azido. Tačiau švino stifnatas gana jautrus šiluminiam impulsui. Jo inicijuojanti geba mažesnė negu gyvsidabrio fulminato.

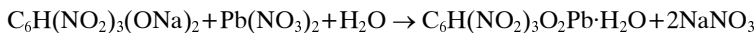
Dėl didelio jautrumo šiluminiam impulsui ir mažo jautrumo smūgiui švino stifnatą galima panaudoti artilerinėse sprogdinimo kapsulėse, kurios šūvio metu patiria didelius įtempimus. Dažniausiai švino stifnatas kombinuojamas su azidais arba tetrazenu.

Švino stifnatui gauti atliekama 2 stadijų sintezė. Pirmoje stadijoje stifno rūgštis $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ (trinitrorezorcinolis), kuri priskiriama bri-

zantinėms medžiagoms, paveikiama natrio hidrokarbonatu NaHCO_3 ir gaunamas natrio stiftnatas:



Vėliau šis veikiamas švino nitratu $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:



Iškritusios švino stiftnato nuosėdos flegmatizuojamos vaško tirpalu benzene ir granuliuojamos.

1.4. Tetrazenas

Tetrazenas – amidinonitrozo, arba aminoguaniltetrazeno, techninis pavadinimas. Empirinė formulė $\text{C}_2\text{H}_8\text{ON}_{10}$. Struktūrinė formulė:



Ši medžiaga yra smulkiakristaliniai gelsvos spalvos milteliai. Tankis – $1,64 \text{ g/cm}^3$.

Tetrazenas nehigroskopiškas, netirpsta vandenyje, etanolyje, eteryje, acetone. Reaguoja su rūgštimis, sudarydamas druskas, kurios irgi yra sprogstamosios medžiagos, turinčios didesnę inicijuojančią gebą nei tetrazenas. Stipriose rūgštyse tetrazenas skyla. Su metalais nereaguoja. Kambario temperatūroje patvarus, tačiau šildomas daugiau kaip 50°C temperatūroje skyla.

Pliūpsnio temperatūra apie 140°C . Tetrazenas šiek tiek jautresnis smūgiui, dūriui negu gyvsidabrio fulminatas.

Tetrazenas, nelygu sąlygos ir medžiagos kiekis, gali degti arba detonuoti. Tetrazeno inicijuojanti geba silpnesnė negu gyvsidabrio fulminato, o brizantiškumas gana mažas.

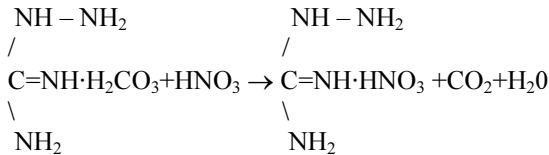
Dėl menkos inicijuojančios gebos vienas tetrazenas nenaudojamas. Tačiau 2-3% tetrazeno priedo ir švino azido kompozicija žymiai padidina jautrumą pastarojo dūriui.

Kaip sensibilizatorius (medžiaga, padidinanti jautrumą) tetrazenas naudojamas ir mišinyje (kompozicijoje) su švino stiftnatu sprogdinimo kapsulėse.

Smūginės kompozicijos tetrazeno pagrindu turi mažą brizantiškumą. Dujiniai tetrazeno sproginimo produktai turi daug amoniako NH_3 , kuris neutralizuoja smūginių kompozicijų sproginimo produktus.

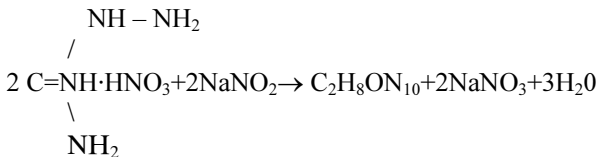
Cheminės medžiagos tetrazenui gauti yra šios: aminoguanidino bikarbonatas $\text{CN}_4\text{H}_6\cdot\text{H}_2\text{CO}_3$, natrio nitritas NaNO_2 ir azoto rūgštis HNO_3 .

Iš pradžių aminoguanidino bikarbonatas tirpinamas azoto rūgštyje. Vyksta reakcija



ir gaunamas aminoguanidino nitratas.

Reakcija tarp aminoguanidino nitrato ir natrio nitrato yra tokia:



Šios reakcijos produktas ir yra mažai tirpus vandenyje tetrazenas.

2. Brizantinės sprogstamosios medžiagos

Karyboje brizantinės sprogstamosios medžiagos naudojamos artilerijos, aviacijos ir jūros laivyno šaudmenims užtaisyti, taip pat sprogmenims paruošti. Kai kurios brizantinės sprogstamosios medžiagos naudojamos koloidiniams parakams gaminti.

Brizantinių sprogstamųjų medžiagų sprogstamojo virsmo rūšis yra detonacija, dėl kurios artimiausia kieta aplinka smulkinama.

Skirtingai nuo inicijuojančiųjų SM, brizantinės sprogstamosios medžiagos nuo paprasčiausio pradinio impulso nedetonuoja. Jų detonacijai sužadinti naudojamos inicijuojančiosios sprogstamosios medžiagos.

Brizantinių sprogstamųjų medžiagų detonavimo greitis, taip pat energetinės charakteristikos masės vienetui yra didesni nei inicijuojančiųjų,

tačiau jautrumas išoriniams poveikiams žymiai mažesnis. Tai leidžia brizantinėmis SM užtaisyti artilerinius sviedinius, kurių sprogstamojo užtaiso vidinė įtampa šūvio metu yra labai didelė.

Pagrindinę sprogstamųjų medžiagų masę, atsižvelgiant į gamybos ir panaudojimo kiekį, sudaro kaip tik brizantinės sprogstamosios medžiagos. Tai lemia, pirma, pigi žaliava joms pagaminti ir, antra, pakankamai saugus ir paprastas jų gamybos technologinis procesas.

Pagrindinė brizantinė sprogstamoji medžiaga yra trotilas, jo lydiniai ir mišiniai, svarbiausi kurių yra amatolai – amonio salietros mišiniai su trotilu. Taip pat pakankamai plačiai naudojamos tokios galingos brizantinės sprogstamosios medžiagos, kaip tetrilas, tenas, heksogenas, tiek grynos, tiek mišiniai ir lydiniai - sprogstamųjų užtaisų ir detonatorių gamyboje, o nitroglicerolis ir piroksilinas – parakų gamyboje. Cheminiu požiūriu brizantines sprogstamasias medžiagas galima suskirstyti į nitrojunginius, nitrojunginius – azoto rūgšties esterius, taip pat sprogstamuosius mišinius.

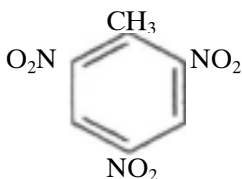
Nitrojunginiai. Tai pagrindinė brizantinių sprogstamųjų medžiagų klasė. Nitrojunginiai – chemiškai gana patvarios medžiagos. Sandėliuojamos jos daug metų nekeičia nei fizikinių, nei sprogstamųjų savybių.

Sprogstamiesiems aromatinės eilės nitrojunginiams gaminti naudojami akmens anglies koksavimo šalutiniai produktai – aromatiniai angliavandeniliai ir jų dariniai. Tai benzenas C_6H_6 , toluenas $C_6H_5CH_3$, ksilenas $C_6H_4(CH_3)_2$, naftalenas $C_{10}H_8$, fenolis C_6H_5OH , dimetilanilinas $C_6H_5N(CH_3)_2$ ir kt.

Sprogstamiesiems nitrojunginiams gauti angliavandeniliai arba jų dariniai veikiama azoto rūgšties HNO_3 ir sieros rūgšties H_2SO_4 mišiniu.

2.1. Trotilas

Trotilas $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ – trinitrotoluenas, arba tolas, sutrumpintai TNT:



Bendra $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ junginių formulė jungia šešis izomerus, besiskiriančius NO_2 grupių padėtimi benzeno žiede, taigi ir savo fizikinėmis bei

cheminėmis savybėmis. Praktiškai naudojamas TNT α – izomeras, kurio struktūrinė formulė pateikta aukščiau.

Trotilas gautas 1863 m. ir jau 1900 m. pabaigoje pradėtas naudoti kaip SM. Anksčiau koviniam artilerinių šovinių, minuų, torpedų, aviacijos bombų užtaisymui ir sprogmėnų paruošimui buvo naudojama pikro rūgštis $C_6H_5OH(NO_2)_3$.

Trotilas – gelsvos spalvos kristalinė medžiaga.

Chemiškai gryno α -trinitrotolueno kietėjimo temperatūra – 80,85°C. Karyboje naudojamas techninis trotilas, kurio kietėjimo temperatūra neturi būti mažesnė negu 80,2°C, išskirtiniais atvejais – ne mažesnė kaip 79°C. Taigi trotilo kietėjimo temperatūra yra jo grynumo rodiklis.

Trotilo tankis – 1,66 g/cm³. Trotilas gerai presuojamas iki 1,6 g/cm³ tankio, lydymo trotilo tankis – 1,55-1,59 g/cm³.

Trotilas mažai higroskopiškas ir praktiškai netirpsta šaltame vandenyje. Verdančiame vandenyje trotilo tirpumas – 0,15%, todėl gamybos procese reali jo išeiga mažesnė nei teorinė. Trotilas gerai tirpsta etanolyje, toluene, acetone.

Sieros ir azoto rūgštys tirpina trotilą. Didinant rūgščių koncentraciją ir temperatūrą trotilo tirpumas didėja.

Trotilas reaguoja su šarmais ir sudaro jautresnius sprogstamuosius junginius nei pats trotilas. Amoniakas taip pat reaguoja su trotilu, ir reakcijos pradžioje sudaro nepaprastai jautrias mechaniniams ir šiluminiams poveikiams sprogstamąsias medžiagas. Su metalais trotilas nereaguoja.

Veikiant saulės šviesai trotilas tamsėja, tačiau paviršinis patamsėjęs sluoksnis apsaugo trotilą nuo giluminio oksidacijos proceso.

Trotilo cheminis atsparumas gana didelis. Ilgai šildomas iki 130°C, mažai keičia savo sprogstamąsias savybes. Tik kaitinamas aukštesnėje nei 150°C temperatūroje trotilas pradeda skilti.

Trotilo pliūpsnio temperatūra – apie 290°C. Užsiliepsnojęs trotilas atviroje aplinkoje dega ramia rūkstančia liepsna ir net keli šimtai jo kilogramų degimo metu nesprogsta. Uždaroje aplinkoje arba jei trotilo kiekis labai didelis, degimas gali pereiti į detonaciją.

Trotilo jautrumas mechaniniams poveikiams, pavyzdžiui, smūgiui, yra mažas. Tai jo privalumas, palyginti su kitais sprogstamaisiais nitrojunginiais. Peršovus trotilą kulka paprastai sprogimo nebūna.

Detonacijai trotilas jautresnis negu ksililas, bet ne toks jautrus kaip tetrilas ir pikro rūgštis (melinitas).

Lydytas trotilas ne toks jautrus detonacijai kaip presuotas. Presuotam trotilui susprogdinti pakanka vienos sprogdinimo kapsulės, lydytam trotilui su-

sprogdinti reikalingas dar tarpinis detonatorius. Tam reikalui kartais naudojami presuoto trotilo užtaisai, bet dažniau – presuoto tetriilo detonatorius.

Trotilo detonacijos greitis – 7000 m/s, švininio sviedinio išsiplėtimas - apie 300 cm³, brizantiškumas – 15 - 17 mm.

Trotilas chemiškai labai atsparus, mažai jautrus išorės poveikiams, ne-reaguoja su metalais, nehigroskopiškas ir netirpsta vandenyje, jo lydymosi temperatūra neaukšta, pakankamai didelė galia, todėl jį galima priskirti prie pagrindinių brizantinių medžiagų. Jeigu pritrūkstama tolueno – pirminės medžiagos trotilui gauti, tuomet karyboje naudojamos kitos sprogstamosios medžiagos, kurios turi būti pigios ir lengvai sintezuojamos. Tokioms sprogstamosioms medžiagoms priskiriami amonitai. Kartais reikalingos galingesnės sprogstamosios medžiagos, tuomet trotilas nenaudojamas.

Grynas trotilas plačiai naudojamas šaudmenims užtaisyti, taip pat mišiniam su kitomis sprogstamosiomis medžiagomis gaminti. Pavyzdžiui, plačiai naudojami amonio salietros mišiniai su trotilu – amatolai, kur trotilo kiekis sudaro 10-60%, amonio salietros – atitinkamai 90-40%. Kartais naudojamas flegmatizuotas trotilas: 94% trotilo, 4% naftaleno, 2% dinitrobenzeno.

Trotilui, naudojamam sviediniams, keliami kai kurie reikalavimai. Po tolueno nitrinimo ir atskyrimo nuo rūgščių gaunamas žaliavinis trotilas yra 77-78°C kietėjimo temperatūros. Jame yra apie 6% priemaišų: trinitrotolueno izomerų ir nevisiško nitrinimo produkto – dinitrotolueno. Šios priemaišos prastina sprogstamąsias trotilo savybes, smarkiai sumažina jautrumą detonacijai. Be to, iš sviedinių, užtaisytytų tokia medžiaga, gali ištekti vadinamasis trotilo aliejus. Trotilo aliejus yra trotilo ir nesimetrinių trinitrotolueno izomerų, dinitrotoluenuų ir kt. medžiagų mišinys, kurio lydymosi temperatūra 30-35°C. Tas ištekėjimas gali sukelti sprogstamosios medžiagos purėjimą, užtaisas gali užsiliepsnoti šūvio metu ir ne laiku sprogti. Trotilo aliejus, išsiskiriantis iš trotilo, gali kauptis, ir dalis jo patenka į detonatorių. Čia jis veikia kaip flegmatizatorius ir trotilas nevisiškai sprogsta arba visai nesprogsta.

Trotilas gaunamas iš tolueno, azoto ir sieros rūgščių.

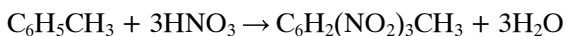
Toluenas C₆H₅CH₃ yra bespalvis, specifinio kvapo skystis, kurio virimo temperatūra – 110,6°C, tankis – 0,866 g/cm³.

Azoto rūgštis HNO₃ – pagrindinis tolueno nitrinimo komponentas, naudojama įvairios koncentracijos. Pradinėse tolueno sintezės stadijose naudojama 50% azoto rūgštis, tolesnėse – koncentruota azoto rūgštis su 10% sieros rūgšties priedu.

Pradinėse nitrinimo stadijose naudojama 92-95% sieros rūgštis, o galutinėse – oleumas su 20% SO₃. Sieros rūgšties veikimas įvairus: jį sujungia reakcijos metu išsiskiriantį vandenį, todėl abiejų rūgščių mišinys neatsi-

skiedžia, taip pat sustiprina azoto rūgšties nitrinamąjį veikimą, taigi kartu silpnina jos oksidacines savybes.

Tolueno nitrinimas vyksta pagal reakciją



Tačiau praktiškai ši reakcija atliekama keliomis stadijomis, kai į benzeno žiedą tolueno molekulėje palaipsniui įsilieja pirma, antra ir trečia nitrogrupės. Kuo daugiau nitrogrupių papildo žiedą, tuo sunkiau vyksta nitrinimo procesas. Paskutinė trotilo gavimo stadija vykdoma ilgesnį laiką aukštoje temperatūroje ir naudojamas stiprių rūgščių mišinys.

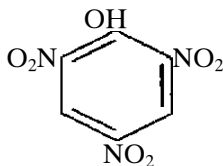
Po nitrinimo gautas produktas išlydomas garais ir atskiriamas nuo rūgščių. Toks žaliavinis trotilas turi 95% simetrinio α – trinitrotolueno, apie 5% priemaišų ir netinka šaudmenims užtaisyti dėl anksčiau minėtų priežasčių, susijusių su trotilo aliejaus išsiskyrimu.

Trotilui išgryninti naudojama natrio sulfito Na_2SO_3 reakcija su visais, išskyrus α – trinitrotoluena, izomerais. Susidarę lengvai tirpūs sulfonatai išplaunami vandeniu. Po to karštame vandenyje ištirpsta dinitrotoluenas, kuris esant 65-70°C temperatūrai išlydomas ir atskiriamas nuo trotilo. Tokiu būdu gautas trotilas vadinamas sulfitininiu.

2.2. Pikro rūgštis

Pikro rūgštis - trinitrofenolis, arba melinitas $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, yra fenolio $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ nitrinimo produktas. Dėl savo kartaus skonio ši rūgštis buvo pavadinta graikiškai - „pikros“. Pikro rūgštis yra seniausia brizantinė medžiaga, naudota šaudmenims užtaisyti iki atsirandant trotilui. Pikro rūgštis išrasta 1783 m. ir daugiau negu 100 metų naudota odai, vilnai ir šilkui dažyti. Atsiradus sprogdinimo kapsulei, tapo galima pikro rūgštį naudoti kaip sprogstamąją medžiagą.

Struktūrinė formulė



Tai kieta šviesiai gelsvos spalvos ir kartaus skonio kristalinė medžiaga. Jos tankis – 1,81 g/cm³. Grynos pikro rūgšties lydymosi temperatūra

121,5°C, techninės – 119,5°C. Ši rūgštis lengvai presuojama iki 1,63 g/cm³ tankio. Lydymosi tankis – 1,59 – 1,63 g/cm³. Pikro rūgštis mažai higroskopiška, tačiau tirpi. 100 g vandens esant 20°C temperatūrai ištirpsta 1,2 g rūgšties, verdančiame vandenyje – 9,14 g. Gerai tirpsta benzene, etanolyje. Pikro rūgštis tirpalai geltonos spalvos.

Dauguma rūgščių su pikro rūgštimi nereaguoja, tik tirpina ją.

Su metalais, išskyrus alavą, pikro rūgštis reaguoja drėgnoje aplinkoje. Tai didelis pikro rūgšties trūkumas. Pikro rūgšties druskos yra jautrios smūgiui, geležies ir švino pikratui – ypač jautrūs. Šaudmenis, užtaisytus pikro rūgštimi, sandėliuoti galima ribotą laiką. Pikro rūgštis – atspari sprogtamoji medžiaga, neskyla ilgai šildoma, taip pat lydoma. Plūpsnio temperatūra – apie 300°C. Atviroje aplinkoje pikro rūgštis be pikratų priemaišų dega rūkdama. Lydyta pikro rūgštis yra jautresnė smūgiui negu presuota.

Pikro rūgštis jautresnė detonacijai už trotilą ir galingesnė negu trotilas. Detonacijos greitis – 7200 m/s. Švininio sviedinio išsiplėtimas – 335 cm³, brizantiškumas – 16 mm.

Dėl didesnio negu trotilo pikro rūgšties jautrumo mechaniniams poveikiams, taip pat dėl pikratų susidarymo kontaktuojant su sviedinio korpuso metalais, dėl tirpimo vandenyje ji karyboje mažai pritaikoma. Anksčiau šaudmenys buvo užtaisomi gryna pikro rūgštimi, taip pat jos mišiniais ir lydalais su kitomis sprogtamosiomis medžiagomis. Yra žinomi „prancūziškasis mišinys” – 80% pikro rūgšties ir 20% dinitronaftaleno, „rusiškasis mišinys” – 51,5% pikro rūgšties ir 48,5% dinitronaftaleno. Pikro rūgštis šaudmenyse buvo naudojama medienos arba kartono apvalkale detonatoriams gaminti, taip pat gauti amonio pikratui, kuriuo užtaisomos aviacijos bombos.

Pikro rūgštis gali būti gauta dviem būdais: iš fenolio ir iš benzeno.

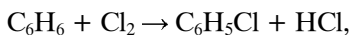
Pirmuoju būdu pikro rūgštis išgaunama iš fenolio, azoto rūgšties ir oleumo. Procesas vykdomas dviem stadijomis. Fenolis sulfoninamas iš pradžių 80, vėliau 100-110°C temperatūroje. Vyksta reakcija.



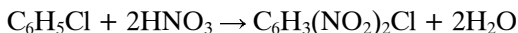
Gautas disulfofenolis antroje stadijoje nitrinamas. Sulfoninimas prieš nitrinimą atliekamas trinitrofenolio išėgai padidinti ir ramiai nitrinimo proceso eigai užtikrinti. Bendra nitrinimo reakcija išreiškiama lygtimi



Gaunant pikro rūgštį antruoju būdu, pradinis produktas yra benzenas C₆H₆, kuris iš pradžių veikiamas chloro dujomis. Gaunamas monochlorbenzenas



kuris vėliau nitrinamas. Vyksta reakcija

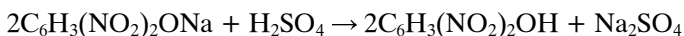


Dinitrochlorbenzenas $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}$ plačiai naudojamas dažų gamyboje.

Natrio dinitrofenoliatas gaunamas dinitrochlorbenzeno muilinimo su natrio šarmais reakcijoje:

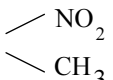


Vėliau atliekama dinitrofenolio sintezės reakcija:

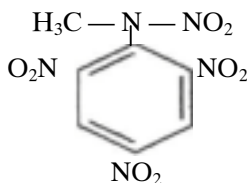


Trinitrofenolis, arba pikro rūgštis, gaunama nitrinant dinitrofenolį 95°C temperatūroje 30% azoto rūgšties ir 70% sieros rūgšties mišiniu.

2.3. Tetrilas

Tetrilas $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{N}$  – trinitrofenilmetilnitroaminas yra

dimetilanilino nitrinimo produktas. Gautas 1877 m. Kaip sprogstamoji medžiaga karyboje pradėtas naudoti truputį vėliau už trotilą. Struktūrinė tetrilo formulė



Tetrilas yra šviesiai gelsva kristalinė medžiaga, tankis – $1,78 \text{ g/cm}^3$, lengvai presuojama iki $1,65 - 1,68 \text{ g/cm}^3$ tankio. Pliūpsnio temperatūra –

apie 190°C. Tetrilas gerai dega atviroje aplinkoje. Gryno tetrilo kietėjimo temperatūra – 128,5°C, techninio – 127,7°C. Lydomas tetrilas skyla.

Tetrilas praktiškai nehigroskopiškas ir netirpsta vandenyje. Blogai tirpsta etanolyje, gerai – benzene, dichloretane, ypač gerai – acetone. Su metalais tetrilas nesąveikauja.

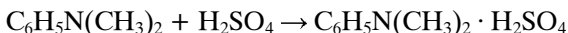
Ilgai veikiamas tetrilas reaguoja su rūgštimis ir šarmais.

Praktiškai tetrilo atsparumas pakankamas, bet mažesnis negu trotilo ir pikro rūgšties.

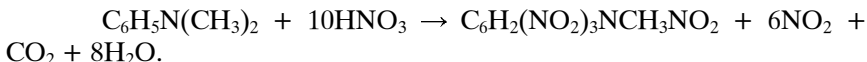
Tetrilas jautresnis smūgiui negu pikro rūgštis, detonuoja lengviau už trotilą. Tetrilas yra galingesnis negu pikro rūgštis. Detonacijos greitis – 7700 m/s, švininio sviedinio išsiplėtimas – 390 cm³, brizantiškumas – 19 mm.

Dėl didelio jautrumo išoriniams poveikiams tetrilą naudoti galima ribotai. Daugiausia jis naudojamas detonatoriams gaminti, ypač kombinuotų sprogdinimo kapsulių, kur tinka jo didelis jautrumas detonacijai ir pakankama galia. Lydaluose su trotilu arba heksogenu trotilas naudojamas šaudmenims užtaisyti.

Tetrilas gaunamas nitrinant dimetilaniliną C₆H₅N(CH₃)₂ azoto ir sieros rūgščių mišiniu. Iš pradžių dimetilanilinas veikiamas 92-96% sieros rūgštimi. Vyksta reakcija



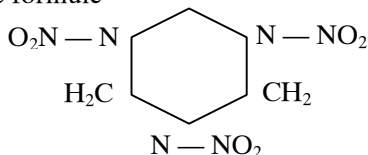
Gautas dimetilanilinsulfatas nitrinamas:



Procesui vykstant ramiai, gaunama gana didelė produkto išeiga.

2.4. Heksogenas

Heksogenas C₃H₆O₆N₆, arba (CH₂NNO₂)₃ – ciklotrimetilentrinitroaminas, struktūrinė formulė



Heksogenas yra urotropino nitrinimo produktas. Priskiriamas galingų brizantinių medžiagų grupei. Susintetintas 1898 m., karyboje naudojamas nuo 1929-1930m.

Heksogenas yra balta kristalinė medžiaga, tankis $1,82 \text{ g/cm}^3$. Gryno heksogeno lydymosi temperatūra 203°C , techninio - 201°C . Lydomas heksogenas skyla. Techninis heksogenas yra smulkiakristaliai milteliai, juos sunku supresuoti. Išorės jautrumui sumažinti ir presavimui pagerinti heksogenas flegmatizuojamas. Toks flegmatizuotas heksogenas nuspalvinamas raudonai. Heksogenas nehigroskopiškas, netirpsta vandenyje, blogai tirpsta etanolyje, gerai – acetone. Su metalais nereaguoja.

Praskiesti šarmai ir rūgštys neveikia heksogeno. Koncentruotos sieros rūgšties veikiamas heksogenas skyla. Koncentruotoje azoto rūgštyje heksogenas tirpsta neskildamas.

Heksogenas pakankamai atsparus. Pliūpsnio temperatūra 230°C .

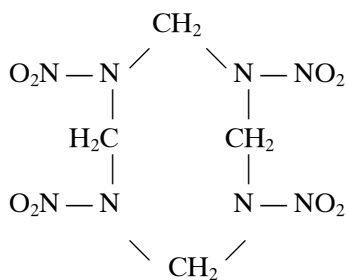
Heksogenas ypač jautrus mechaniniams poveikiams. Šia savybe jis pranašesnis už tetrilą. Heksogenas lengviau detonuoja negu tetrilas, galingesnis negu tetrilas. Detonacijos greitis – 8380 m/s , brizantiškumas – 18 mm . Heksogenas priskiriamas pačių galingiausių sprogstamųjų medžiagų grupei.

Grynas heksogenas naudojamas detonatoriams užtaisyti. Kaip sprogstamasis užtaisas sviediniams, taip pat vietoj gryno heksogeno dažniausiai naudojamas flegmatizuotas heksogenas.

Ypač plačiai paplitę heksogeno mišiniai su sprogstamosiomis ir nesprogstamosiomis medžiagomis šaudmenų užtaisuose, taip pat sprogdinimo virvučių gamyboje. Pavyzdžiui, heksogeno lydinys su trotilu tinka šaudmenims užtaisyti, nes jis ne toks jautrus kaip heksogenas ir galingesnis negu trotilas.

2.5. Oktogenas

Oktogenas $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_6$, arba $(\text{CH}_2\text{NNO}_2)_4$ – ciklotetrametilentetra-nitroaminas, struktūrinė formulė



Oktogenas yra urotropino sąveikos su azoto rūgštimi ir amonio nitratu acto rūgšties terpėje produktas. Tankis $1,95 \text{ g/cm}^3$, lydymosi temperatūra $278,5\text{-}280^\circ\text{C}$. Oktogenas atsparesnis šilumai negu heksogenas, detonacijos greitis 9100 m/s ($\rho=1,84\text{g/cm}^3$).

Oktogenas kaip termoatspari sprogstamoji medžiaga naudojamas giluminiams gręžiniams gręžti. Kariniuose objektuose oktogenas kaip užtaisas įeina į mišinius su trotilu (oktotola), taip pat į kietąjį raketų kurą ir parakus.

Oktogenas brizantiškesnis už heksogeną. Pavyzdžiui, oktogeno-trotilo 77/23 mišinys 21% galingesnis už heksogeno-trotilo 60/40 mišinį.

2.6. Dinitrobenzenas

Dinitrobenzenas $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ yra benzeno nitro junginys. Priskiriamas mažai galingų brizantinių sprogstamųjų medžiagų grupei. Dinitrobenzenas žinomas gana seniai, bet karyboje pradėtas naudoti tik 1914 - 1918 m. trūkstant trotilo.

Dinitrobenzenas - kietas gelsvos spalvos kristalinė medžiaga, kurios tankis - $1,57 \text{ g/cm}^3$. Metadinitrobenzeno kietėjimo temperatūra - $89,9^\circ\text{C}$, o techninio dinitrobenzeno kietėjimo temperatūra žemesnė dėl orto- ir paradinitrobenzeno izomerų priemaišų. Aliejaus pavidalo skysčio išsiskyrimą iš dinitrobenzeno lemia izomerų priemaišos produkte. Dinitrobenzenas labai nuodingas, tai jo trūkumas. Jis lakus, ypač vandens garuose. Dinitrobenzeno detonacijos greitis - 6100 m/s , jo jautrumas mechaniniams poveikiams, taip pat detonacijai beveik 2 kartus mažesnis negu trotilo. Palyginti su trotilu, dinitrobenzeno galia 10-15% mažesnė. Dėl mažos dinitrobenzeno galios ir didelio nuodingumo jis naudojamas nedažnai.

2.7. Ksililas

Ksililas $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)_3$, arba trinitroksilenas, yra aromatinių angliavandenilio ksileno nitrinimo produktas. Pirmą kartą gautas 1869 m., tačiau praktiškai panaudotas tik 1914 m. trūkstant trotilo.

Ksililas yra kietas gelsvos spalvos kristalinė medžiaga. Tankis $1,65 \text{ g/cm}^3$.

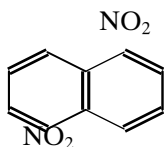
Chemiškai gryno trinitroksileno lydymosi temperatūra 182°C . Techninis produktas turi izomerinių ortoksileno trinitrodarinių ir jo lydymosi temperatūra - $173\text{-}176^\circ\text{C}$. Ksililas nereaguoja su metalais ir yra chemiškai atsparus. Plūpsnio temperatūra - apie 330°C .

Ksililas jautresnis smūgiui daugiau, o detonacijai - žymiai mažiau negu trotilas. Sprogstamosios ksililo charakteristikos šiek tiek blogesnės negu trotilo. Detonacijos greitis 6600 m/s, švininio sviedinio išsiplėtimas - 270 cm³.

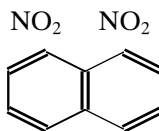
Šaudmenų užtaisams naudojamas ksililo ir amonio salietros mišinys (amoksilai) ir lydinys L (5%ksililo ir 95% trotilo). Šis lydinys L nesiskiria nuo trotilo savo sprogstamosiomis savybėmis, tačiau geriau detonuoja dėl mikrokristališkumo negu trotilas.

2.8. Dinitronaftalenas

Dinitronaftaleno formulė C₁₀H₈(NO₂)₂. Techninį dinitronaftalena sudaro 2 izomerai:



1,5 - dinitronaftalenas



1,8 - dinitronaftalenas

Techninio produkto lydymosi temperatūra - apie 150°C. Dinitronaftalenas mažai jautrus detonacijai, todėl dažniausiai naudojami jo ir amonio salietros mišiniai, vadinami dinaftalitais, arba dinaftitais. Kaip užtaisas šaudmenims naudojamas 88% amonio salietros ir 12% dinitronaftaleno mišinys. Žinomas „prancūziškasis mišinys“ - 80% pikro rūgšties ir 20% dinitronaftaleno lydinys.

2.9. Tenas

Tenas C(CH₂ONO₂)₄, arba pentaeritritetranitratas, priklauso azoto rūgšties esterų klasei. Tenas, kaip ir heksogenas, yra galinga brizantinė medžiaga.

Tenas pirmą kartą bus gautas 1893 m., kaip ir heksogenas, jis naudojamas karyboje nuo 1930 metų.

Tenas – balta kristalinė medžiaga, kurios tankis – 1,77 g/cm³. Grynas tenas lydosi - 142°C, techninis - 140°C temperatūroje. Lydomas tenas skyla.

Tenas nehigroskopiškas ir netirpsta vandenyje, praktiškai netirpsta etilo alkoholyje, gerai tirpsta acetone. Su metalais tenas nereaguoja.

Ilgai veikiamas rūgščių ir bazių tenas skyla. Blogai išgrynintas (nevisiškai pašalinus nitrinimo reakcijos rūgštį) tenas skyla ir gali savaime užsidegti. Gerai išgrynintas tenas pakankamai patvarus.

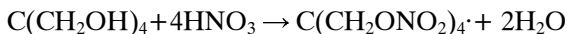
Teno pliūpsnio temperatūra 215⁰C. Uždaroje aplinkoje net maži kiekiai teno nuo liepsnos spindulio gali detonuoti.

Tenas yra vienas iš jautriausių mechaniniams poveikiams brizantiųjų medžiagų. Standartinių išbandymų metu teno jautrumas smūgiams siekia 100%. Tenas detonacijai šiek tiek jautresnis už heksogeną, galingumas – panašus, kaip ir heksogeno. Detonacijos greitis 8400 m/s, brizantiškumas (25 g mėginys) – 14 mm, švininio sviedinio išsiplėtimas – 500 ml.

Teną galima gauti keliais būdais. Pats paprasčiausias – reaguojant pentaeritritui ir koncentruotai azoto rūgščiai. Pentaeritritas C(CH₂OH)₄ yra keturhidroksilis alkoholis, balta miltelių pavidalo kristalinė medžiaga, besilydanti 238 – 248⁰C temperatūroje. Pentaeritritas gaunamas vandeninio formaldehido CH₂O ir acetaldehido CH₃CHO kondensacijos reakcijos metu, esant Ca(OH)₂. Nuo pentaeritrito grynumo priklauso teno išeiga.

Tenui gauti naudojama 93 – 98% azoto rūgštis. Reakcijos temperatūra neviršija 20 – 30⁰C.

Nitrinimo reakcija yra tokia:



Dažnai paskutinėje gavimo stadijoje prieš džiovinimą tenas flegmatizuojamas parafinu. Flegmatizuotam tenui atskirti jis nuspalvinamas rusva spalva.

3. Nehomogeninės sprogstamosios medžiagos, arba sprogstamieji mišiniai su oksidatoriais

Šiai grupei priklauso oksidatoriaus ir sprogstamosios arba degiosios medžiagos mišiniai.

3.1. Oksidatorius - amonio salietra

Amonio salietros sprogstamosios medžiagos (ASSM), arba amonitai, - tai amonio salietros (NH₄NO₃) ir degiojo komponento, dažniausiai sprogstamosios medžiagos, sprogstamieji mišiniai. Amonitai žinomi nuo praėjusio šimtmečio septintojo dešimtmečio, tačiau iki I pasaulinio karo buvo naudojami tik karyboje.

Pirmas žinomas sprogstamasis mišinys - maisitas (72% amonio salietros ir 28% amonio pikrato) buvo panaudotas jau karyboje.

Tokie amonitai, kaip amatolai ir amonalai, buvo pritaikyti šaudmenims - sviediniams ir rankinėms granatams - užtaisyti.

Amonitai - tai karo laikų sprogstamosios medžiagos. Jie gali pakeisti trotilą. Dabartiniu metu amonitai naudojami liaudies ūkio reikmėms.

Taigi visų ASSM pagrindinė sudedamoji dalis ir oksidatorius yra amonio nitratas, kurio trivalusis pavadinimas yra amonio salietra. Degusis komponentas gali būti sprogstamosios medžiagos - trotilas, ksililas ir kiti nitro junginiai, taip pat ir nesprogstamosios medžiagos - medienos miltai ir kt. Į kai kurias ASSM gali įeiti ir specialūs priedai, pavyzdžiui, natrio chloridas. Tokie mišiniai skirti anglių šachtų darbams.

ASSM, kuriuose, be amonio salietros, yra nesprogstamųjų degiųjų medžiagų, vadinami *dinamonais*. ASSM, į kurių sudėtį įeina aliuminis, vadinami *amonalais*.

Amonio salietra

ASSM savybės labiausiai priklauso nuo pagrindinės sudedamosios dalies - amonio salietros NH_4NO_3 savybių. Gerai žinoma 1921 metų Vokietijos Opau gamykloje įvykusi katastrofa, susijusi su amonio salietros savybėmis. Šioje gamykloje gaminama leina-salietra (50% amonio salietros ir 50% amonio sulfato) buvo naudojama kaip trąša. Ilgai sandėliuojama ši salietra pavirto kieta mase. Ją susmulkinti mechaniniais būdais pasirodė sudėtinga, todėl buvo nutarta panaudoti sprogdinimo būdą. Bandymų metu buvo tirtas leina-salietros gebėjimas sprogti. Tačiau gautas neigiamas rezultatas leido ilgą laiką apie 20000 kartų skaldyti šią masę sprogdinant. 1921 m. rugsėjo mėn. leina-salietros sandėlis kartu su gamykla išlėkė į orą. Susidarė 165 m ilgio, 96 m pločio ir 18,5 m gylio duobė. Žuvo per 500 žmonių, sunkiai sužeista - apie 2000.

Pagrindinė šios katastrofos priežastis buvo klaidingas leina-salietros gebos sprogti įvertinimas.

Gryna amonio salietra yra balta kristalinė medžiaga, kurios lydymosi temperatūra - 169,9°C.

Žinoma keletas amonio salietros modifikacijų, tačiau jos savybės turi įtakos pagrindinės keturios, kurios gali keistis -16; +32; +87 ir +125°C temperatūroje. Modifikacijų kitimų (rekristalizacijos) metu kinta ne tik kristalų forma, bet ir jų dydis bei lyginamasis medžiagos tūris. Šį kitimą lydi tūrio pokyčiai, dėl kurių suyra iš amonio salietros pagaminti gaminiai.

Amonio salietra labai higroskopiška. Adsorbuojami iš atmosferos vandens garai kondensuojasi atskirų kristalų paviršiuje, tirpina paviršinius druskos sluoksnius, kur susidaro sotusis tirpalas. Drėgmei garuojant, kai sumažėja santykinis oro drėgnumas, iš sočiojo tirpalo išsiskiria maži kristaliukai, sulipdantys besiliečiančias salietros daleles. Besikartojančių sudrėkimo ir išdžiūvimo procesų metu salietros kristalai vis stipriau sujungiami, vyksta amonio salietros sutankėjimo, suzmegetumo, susigulėjimo procesas.

Tokiomis sąlygomis laikoma amonio salietra virsta sunkiai skaldomu monolitu. Amonio salietra mažai jautri detonacijai; jos pakankama detonacija pasiekama didelio skersmens užtaisuose.

Amonio salietros higroskopiskumui sumažinti ir kartu atsparumui vandeniui padidinti į jos lydalą įpilama nedidelis kiekis vandeninio geležies sulfato tirpalo ir apdorojama riebių rūgščių ir parafino 1:1 mišiniu. Tokiu būdu apdorota salietra vadinama geležingąja salietra (GŽ); ji mažai higroskopiška ir mažiau susiguli negu gryna salietra.

ASSM sudėtis, žinoma dar prieš I pasaulinį karą, nesikeitė gana ilgą laiką dėl mišinių gerų sprogdinamųjų savybių. Nuo pat išradimo pradžios naudojami amonio salietros ir trotilo mišiniai - *amatolai*. Šiuos mišinius sudaro 40-80% salietros ir 60-20% trotilo. 1 lentelėje pateikiami dažniausiai naudojami amonio salietros sprogstamieji mišiniai.

1 lentelė

ASSM, naudojamų pramoniniams sprogdinimo darbams, sudėtis

SM pavadinimas, panaudojimo sritis	Sudėtis,%		Tankis, g/cm ³	Švininio sviedinio išsiplėtimas, ml	Brizantiškumas, mm	Detonacijos greitis, m/s
	NH ₄ NO ₃	Kiti komponentai				
1. Lauko darbams						
a) sausiems gręžiniams amonitas Nr.10	85-87	trotilas-8, medienos miltai - 5-7		300-340	11-13	
b) drėgniems gręžiniams granulitas 30/70	30 granuluotas	trotilas-70, granuluotas arba žvynelinis	0,8-0,85		15	6300

2. Požemio ir lauko darbams, išskyrus darbus, atliekamus dujomis ir dulkelėmis užterštose šachtose						
a) amonitas Nr.7	82	trotilas-14, medienos miltai-4	0,95-1,10	350	13	4070
b) amonitas Nr.1	66 (GŽ)	heksogenas-24, trotilas-5, aliuminio pudra-5	0,95-1,10	450	18	
c) dinaftalitas, atsparus vandeniui	88	dinitronaftalenas-11,6, parafinas - 0,1-0,4	1,0-1,15	320	15	
d) detonitas 10A	76 GŽ	trotilas-8, nitroeterių mišinys-10, želatinuota medvilnė-0,1, aliuminio pudra-5,2, kalcio stearatas-0,7, kalcinuota soda 0,2	1,0-1,3	425	17	
3. Darbams, atliekamiems dujomis ir dulkelėmis užterštose šachtose						
a) saugaus darbo amonitas PŽV-20 vandeniui atsparus	64 GŽ	trotilas-16, natrio chloridas-20	1,05-1,20	265	13	

4. Darbams, atliekiami dujomis užterštose šachtose					
a) saugaus darbo amonitas AP-4ŽV vandeniui atsparus	68 GŽ	trotilas-17, kalio chloridas-15	1,0-1,5	285	13
b) saugaus darbo amonitas AP-5ŽV	70 GŽ	trotilas-18, natrio chloridas-12	1-1,15	320	14

Saugaus darbo sprogstamosios medžiagos, pateiktos 1 lentelėje, naudojamos darbams, atliekiamiems dujomis ir dulkėmis užterštose šachtose. Jų sudėtis parinkta tokia, kad šių ASSM sprogdimo metu neužsiliepsnotų dujų ir dulkių oro mišiniai. Į šių ASSM sudėtį įeina natrio arba kalio chloridai, kurie sumažina brizantiškumą ir fugasiškumą, taip pat sprogdimo temperatūrą. Svarbu, kad požemio darbams skirtos ASSM sprogdamos neišskirtų nuodingų NO₂ ir CO dujų arba jų kiekiai neviršytų nustatytų normų. ASSM, turintys 40-60% trotilo, gaminami maišant išlydytą trotilą su išdžiovinta ir susmulkinta amonio salietra. Kadangi trotilas nesudaro lydalų su amonio salietra, toks košės pavidalo ASSM yra amonio salietros dalelių skenda (suspensija) išlydytame trotilo. Šį mišinį galima panaudoti šaudmenims užtaisyti. Šią masę atšaldžius susidaręs konglomeratas yra sukietėjęs trotilas su amonio salietros dalelėmis.

Jeigu amatolas turi mažiau negu 40% trotilo, tai dėl savo skystumo jis netinka šaudmenims užtaisyti užpylimo būdu. Tokiu atveju taikomi mechaniniai metodai, pvz., presavimas.

Miltelių pavidalo ASSM gaunamas susmulkinant išdžiovintą amonio salietrą ir degias medžiagas. Vėliau jie sumaišomi būgnuose. Amonio salietros higroskopiškumas ir suzmegetumas (susigulėjimas) daro įtaką ir ASSM, sudarytų jos pagrindu, savybėms.

Higroskopiškumui sumažinti naudojama plona hidrofobinių medžiagų plėvele padengta amonio salietra. Mišinių suzmegetumas sumažinamas purenančiais priedais (išspaudų miltai, pikis ir kt.)

Juo daugiau ASSM (su trotilu) yra amonio salietros, tuo šis mišinys pasižymi mažesniu brizantiškumu ir didesne smūgine veikme. Dėl to amatolai naudojami žemės, žemės-medžio ir pan. įtvirtinimams sugriauti. Betoniniams statiniams sugriauti reikalingas didesnis brizantiškumas, tuomet

naudojami sviediniai, užtaisyti trotilu ar kita galingesne sprogstamąja medžiaga.

ASSM jautrumas detonacijai mažėja mišiniams susigulint. Dėl šios priežasties ASSM gaminami greitam sunaudojimui, šaudmenys užtaisomi ASSM dažniausiai karo metu, kai jie greit sunaudojami.

ASSM nėra labai jautrūs mechaniniams poveikiams, be to, gana žema kaina leidžia šiuos ASSM plačiai taikyti pramoniniams sprogdinimo darbams.

3.2. Oksidatorius - chloratinės ir perchloratinės sprogstamosios medžiagos

Chloratinės ir perchloratinės SM sudaro chloratinės ir perchloratinės rūgščių druskų mišiniai su degalais. Dažniausiai naudojama $KClO_3$, $KClO_4$, ir NH_4ClO_4 .

Chloratinės sprogstamosios medžiagos patogios naudoti dar ir dėl to, kad esantis jose oksidatorius Bertoleto druska gali būti lengvai dideliais kiekiais gaunama iš nedeficitinių žaliavų. Tačiau dėl savo didelio jautrumo mechaniniams poveikiams chloratinės ir perchloratinės SM naudojamos ribotai, ypač šaudmenims užtaisyti. Šios medžiagos plačiai naudojamos Prancūzijoje, Anglijoje, Vokietijoje tik minosvaidžių ir bombonešių sviediniams užtaisyti, nes jų pradiniai greičiai yra nedideli, todėl maži ir įtempimai sprogstamajame užtaise.

3.3. Oksidatorius - skystosios medžiagos

Šiai sprogstamųjų mišinių kategorijai priskiriami oksilikvitai ir mišiniai su azoto dioksidu NO_2 arba su koncentruota azoto rūgštimi HNO_3 .

Oksilikvitai yra degaus komponento - adsorbento šoviniai, prisotinti skysto deguonies. Oksilikvitinių šovinių, skirtų karo inžinerijos arba pramoniniams sprogdinimo darbams, sotinimas deguonimi vyksta prieš jų panaudojimą. Dėl gana greito skysto deguonies garavimo tokie šoviniai netenka sprogdinamųjų savybių. Jų egzistavimo laikas siekia 0,1 - 1,5 val. Ši oksilikvitų savybė neleidžia jų naudoti šaudmenyse.

Sprogstamieji mišiniai su azoto dioksidu yra galingi, bet dėl azoto dioksido lakumo, jautrumo ir didelio nuodingumo plačiai nepanaudojami. Prancūzijoje tokiais mišiniais I pasaulinio karo metu buvo užtaisomos aviacinės bombos. Degioji medžiaga gali būti nitrobenzenas, skystieji angliavandeniliai ir kitos organinės medžiagos. Abu komponentai laikomi atskirai

ir sumaišomi specialiu mechanizmu tik tada, kai bomba išmetama iš lėktuvo.

4. Parakai

Parakai - tai sprogstamosios medžiagos, naudojamos artilerinėje technikoje kaip energijos šaltinis, suteikiantis sviediniams, kulkomis, minoms judėjimą.

Kai kurios parakų rūšys naudojamos degtuvams, ugnį perduodantiems užtaisams gaminti. Parakai gana lengvai užsiliepsnoja ir, esant tam tikram tankiui, nuosekliai dega ginklo lygiagrečiais sluoksniais. Tai suteikia plačias galimybes reguliuoti dujų išsiskyrimą parakų degimo metu ir valdyti šūvio procesą.

Paprastomis sąlygomis parakų sprogo virsmas yra degimas, nepereinantis į detonaciją.

Praktiniam parakų panaudojimui taikomi reikalavimai:

1) pakankama jėga, užtikrinanti svaidomąjį arba uždegamąjį veiksmą;

2) pakankamas jautrumas mechaniniams ir šiluminiais dirgikliams, užtikrinantis parakų nesutrinkamą ir saugų veikimą;

3) fizikocheminių, taigi ir balistinių, savybių stabilumas sandėliavimo metu;

4) gebėjimas nuosekliai degti;

5) gera kokybė;

6) gebėjimas užsiliepsnoti ir nerūkti šaudymo metu;

7) minimaliausias korozinis ir erozinis poveikis ginklo vamzdžiui.

Visi parakai gali būti suskirstyti į 2 grupes: nitroceliulioziniai parakai ir parakai-mechaniniai mišiniai. Tokių parakų suskirstymą lemia jų fizikomechaninė prigimtis, kuri veikia degimo procesą. Nitroceliulioziniai parakai dega nuosekliai lygiagrečiais sluoksniais, o parakams-mechaniniams mišiniams toks nuoseklumas negalioja. Dėl to šių dviejų rūšių parakai panaudojami skirtingose srityse. Parakai-mechaniniai mišiniai tinka degtuvams gaminti, nitroceliulioziniai parakai - svaidymo tikslams.

Parakai-mechaniniai mišiniai būna:

a) dūminiai parakai (oksidatorius - kalio salietra, degusis komponentas - medžio anglis ir siera, cementuoja siera);

b) amonio parakai (oksidatorius - amonio salietra, degusis komponentas - medžio anglis);

c) perchloratiniai parakai (oksidatorius - kalio perchloratas);

d) sprogstamieji mišiniai, išskiriantys mažai dujų (jų sudėtis apskaičiuojama remiantis lygtimis, kur maža dujinių produktų išseiga).

4.1. Nitroceliulioziniai parakai

Nitroceliuliozinių parakų sprogstamojo virsmo rūšis yra degimas, kuris šūvio metu nepereina į detonaciją. Žinoma, kad parako degimo greitis keliant slėgį didėja. Šūvio iš ginklo metu slėgis gali padidėti iki $3000 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ (3000 kgs/cm^2 arba 3000 atm), tačiau tuo pat metu dėl parako degimo greičio padidėjimo ginklo vamzdis nepažeidžiamas.

Jeigu vietoj parako ginklas būtų užtaisytas tokiu pat brizantinės medžiagos kiekiu, tai greitai padidėtų slėgis ir degimas pereitų į sproгимą, kurio metu ginklo vamzdis būtų suardytas.

Degimo procesą esant aukštiesiems slėgiams lemia parako elementų fizikinė struktūra - jų tankis, patvarumas ir mažas poringumas (akytumas).

Yra suformuluoti svarbiausi šių parakų degimo dėsnio teiginiai:

- 1) uždaroje aplinkoje parakas užsidega staigiai;
- 2) parako degimas vyksta lygiagrečiais sluoksniais vienodu greičiu visuose parako elementuose. Parako elementu vadinama tam tikros formos ir dydžio parako dalelė.

Parako elementų formos ir dydžio parinkimas leidžia valdyti dujų pritekėjimą ir užtikrinti reikalingus balistinius šūvio rodiklius.

Nitroceliuliozinių parakų klasifikacija

Nitroceliuliozinių parakų pagrindą sudaro įvairiais tirpikliais (plastifikatoriais) plastifikuota nitroceliuliozė.

Pagal tirpiklio lakumą nitroceliulioziniai parakai skirstomi į kelias rūšis.

1. Nitroceliulioziniai parakai, paruošti su lakiu tirpikliu, kuris gamybos proceso metu visiškai išgaruoja. Nitroceliuliozė su azoto kiekiu, viršijančiu 12%, vadinama *piroksilinu*. Iš tokios nitroceliuliozės ir lakaus tirpiklio pagaminti parakai vadinami *piroksilininiais parakais*.

2. Nitroceliulioziniai parakai, paruošti su mažai lakiu arba visiškai nelakiu tirpikliu (plastifikatoriumi), po paruošimo liekančiu parake. Jie gaminami iš nitroceliuliozės su azoto kiekiu, neviršijančiu 12%, dar kitaip vadinamos *koloksilinu*. Šios rūšies parakai vadinami *balistitais*. Plastifikatoriais gali būti nitroglicerolis arba nitrodiglikolis. Techniniai balistitų pavadinimai sudaromi pagal nitroplastifikatorių: nitrogliceroliniai balistitai arba nitrodiglikoliniai balistitai. Pagal sudėtį ir savybes jie yra panašūs.

3. Nitroceliulioziniai parakai, paruošti su mišriais tirpikliais, arba *korditai*.

Korditus gamina iš koloksilino (azoto mažiau kaip 12%), taip pat ir iš piroksilino (azoto daugiau kaip 12%). Plastifikuoja korditus nitrogliceroliu arba dinitroglikoliu (nelakūs plastifikatoriai). Visiškai nitroceliuliozės plastifikacijai užtikrinti papildomai naudojamas lakus tirpiklis, kuris pašalinamas, tačiau nevisiškai, paskutinėse parako gamybos stadijose. Piroksiliniui, turinčiam daugiau azoto, tinka acetonas, koloksiliniui, turinčiam mažiau azoto - alkoholio-eterio mišinys.

Nitroceliuliozinių parakų gamybos metu celiuliozės nitratai įgauna tokią struktūrą ir tankį, kad uždaroje aplinkoje jie gali stabiliai ir dėsningai degti.

Iš pradžių nitroceliuliozė (piroksilinas arba koloksilinas) kurį laiką apdorojama tam tikru tirpiklio kiekiu. Šio proceso metu nitroceliuliozė išbrinksta ir iš dalies suskyla į makromolekules, kurios pasidengia solvatiniu tirpiklio apvalkalu (plėvele) ir gali deformuotis ir šiek tiek judėti - vyksta plastifikacija. Po to visa masė suslegiama ir jai suteikiama tam tikra forma. Prireikus tirpiklis pašalinamas. Į plastifikuotą tirpikliu (plastifikatoriumi) ir gautą esant padidintam slėgiui nitroceliuliozę pridedama dar kitų priedų, pavyzdžiui, stabilizatorių.

Nitroceliuliozinių parakų sudėtis

Nitroceliuliozinių parakų pavadinimas susijęs su pagrindiniu jų komponentu - nitroceliulioze. Kaip tik toji plastifikuota ir sustandinta nitroceliuliozė lemia nitroceliulioziniams parakams būdingas savybes.

Kad nitroceliuliozė virstų paraku, pirmiausia reikalingas tirpiklis (plastifikatorius).

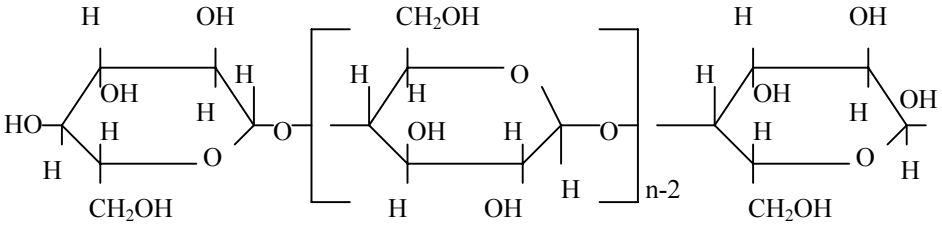
Specialias savybes parakui suteikia priedai: stabilizatoriai, flegmatizatoriai ir grafitas.

1. Nitroceliuliozė. Nitroceliuliozės gamybai naudojamas medvilnės, medienos, linų, šiaudų, kanapių pluoštas. Celiuliozė yra visų augalų pagrindas. Augalinių ląstelių sienelės sudaro celiuliozė ir medžiagos (inkrustai), suteikiančios mechaninį patvarumą.

Įvairių rūšių medieną sudaro 50%, o medvilnę - 92-99% celiuliozės. Augalinę žaliavą chemiškai apdorojant gaunama aukštos kokybės gryna celiuliozė.

Celiuliozė priklauso angliavandenilių klasei. Ji yra gamtinis polimeras - polisacharidas, sudarytas iš gliukozės liekanų. Bendra cheminė for-

mulė - $C_x(H_2O)_y$. Celiuliozės molekulė susideda iš didelio skaičiaus gliukozės liekanų $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$:

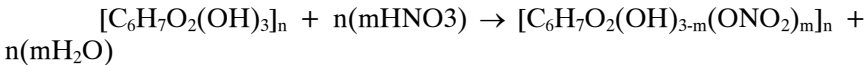


Kitaip bendrą celiuliozės formulę galima parašyti $[(C_6H_{10}O_5)_m]_n$;

čia – m – gliukozės liekanų, sudarančių ilgą grandinę, skaičius,
n – gliukozės liekanų, sudarančių šakotas grandines, skaičius.

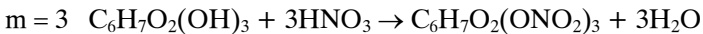
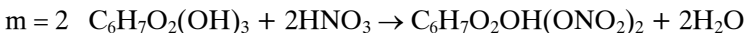
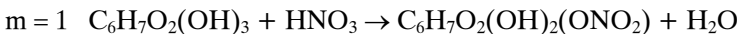
Gliukozės liekanos (dėl polimerizacijos) sujungtos į ilgą grandinę ir sudaro pagrindines grandis (makromolekules), kurios gali asocijuotis į plotį, grandinė tampa šakota – tai ir sudaro celiuliozės pluoštą.

Celiuliozę sudaro molekulių mišinys su skirtingu gliukozės liekanų skaičiumi n, kuris gali kisti nuo kelių šimtų iki kelių tūkstančių. Kiekvienoje gliukozės liekanoje yra trys hidroksilo OH grupės, kurios dalyvauja nitrinimo reakcijoje, reaguodamos su azoto rūgštimi:



Čia m=1, 2 arba 3.

Vienai gliukozės liekanai, kai n=1, galima parašyti tris reakcijas:



Vykstant šioms esterinio reakcijoms hidroksilo OH grupės keičiamos nitratinėmis ONO_2 grupėmis. Priklausomai nuo reakcijos sąlygų ne visos hidroksilo grupės, o tik jų dalis gali būti pakeistos į nitratinės grupes. Dėl šios priežasties gaunama keletas skirtingo esterifikacijos laipsnio nitroceliuliozės rūšių. Nevisiškai nitrinta celiuliozė (pakeista viena hidroksilo grupė) turi 6,76 % azoto. Nitrintoje celiuliozėje (pakeistos dvi hidroksilo grupės) yra 11,11 % azoto. Visiškai nitrinta celiuliozė (pakeistos visos trys hidroksilo grupės) celiuliozės trinitratas turi 14,14 % azoto.

Celiuliozės nitratai naudojami technikoje ir vadinami piroksilinais ir koloksilinais. Celiuliozės nitratai su azoto kiekiu, viršijančiu 12 %, vadinami piroksilinais, kai azoto mažiau kaip 12 % - koloksilinais.

Celiuliozė nitrinama ne gryna azoto rūgštimi, bet jos mišiniu su sieros rūgštimi. Šita celiuliozės sąveika su azoto rūgštimi vyksta išsiskiriant vandeniui. Vanduo atskiedžia azoto rūgštį ir tai silpnina jos nitrinamąjį poveikį. Sieros rūgštis sujungia išsiskiriantį vandenį ir reakcija gali vykti toliau.

Juo stipresnis rūgščių mišinys ir mažiau jame vandens, tuo didesnis celiuliozės esterifikacijos laipsnis. Parinkus tam tikrą rūgščių mišinio sudėtį galima gauti norimo esterifikacijos laipsnio nitroceliuliozė.

Celiuliozės sudėties negalima išreikšti viena formule, nes ji susideda iš nevienodo dydžio molekulių. Tai tinka ir nitroceliuliozei, kurią sudaro netgi ir nevienodo esterifikacijos laipsnio molekulės.

Nitroceliuliozė apibūdinama esančiu joje azoto kiekiu, kuris nustatomas cheminės analizės būdu ir išreiškiamas esterifikacijos laipsniu - ONO_2 grupių skaičiumi, tenkančiu vienai gliukozės liekanai.

Parakų gamyboje skiriamos tokios nitroceliuliozės rūšys.

1. Koloksilinas. Azoto kiekis 11,5 - 12%. Tirpus alkoholio ir esterio mišiniuose.

2. Piroksilinas Nr. 2. Azoto kiekis 12,05 - 12,4%. Ne mažiau kaip 95% jo ištirpsta alkoholio ir esterio mišiniuose.

3. Piroksilinas (Mendelejevo). Azoto kiekis 12,5 - 12,7%. Ne mažiau kaip 95% jo ištirpsta alkoholio ir esterio mišiniuose.

4. Piroksilinas Nr. 1. Azoto kiekis 13 - 13,05%. Alkoholio ir esterio mišinyje jo ištirpsta ne mažiau kaip 5 - 10%.

5. Mišrusis piroksilinas. Jį sudaro piroksilino Nr. 1 ir Nr. 2 mišinys, kuriame azoto 12,7 - 13,1%. Alkoholio ir esterio mišinyje ištirpsta ne mažiau kaip 25 - 50%. Dviejų rūšių piroksilino kiekiai mišiniuose yra skirtingi įvairiems parakams.

Nitroceliuliozės gamybos procesą sudaro trys pagrindinės operacijos: celiuliozės nitrinimas, nitroceliuliozės praplovimas ir sensibilizavimas, nitroceliuliozės partijos sudarymas.

Celiuliozės nitrinimas. Celiuliozė panardinama į azoto ir sieros rūgščių mišinį ir išlaikoma jame tam tikrą laiką nustatytoje temperatūroje.

Nitroceliuliozės praplovimas ir sensibilizavimas. Baigus nitrinti nitroceliuliozė atskiriama nuo rūgščių centrifūgoje. Po išspaudimo nitroceliuliozėje paprastai lieka rūgščių, kurios pašalinamos praplovus nitroceliuliozę šaltu vandeniu. Po šios operacijos nitroceliuliozėje lieka apie 1% azoto ir sieros rūgščių mišinio ir nestabilūs celiuliozės sieros ir azoto rūgščių esteriai.

Šių priemaišų pašalinimas vadinamas sensibilizacija. Jos esmė yra ta, kad iš pradžių suardomos mažiau patvarios priemaišos, po to virinant su soda neutralizuojamos rūgščių liekanos.

Nitroceliuliozės plaušai smulkinami. Po šios operacijos vidiniai plaušų porai ir kapiliarai, pripildyti rūgščių mišinio, praplaunami.

Sudėtingų ir ilgų smulkinimo ir praplovimo procesų metu gaunama chemiškai patvari nitroceliuliozė. Ši operacija yra labai svarbi, užtikrinanti chemiškai patvaraus, tinkamo ilgam sandėliavimui parako gavimą.

Nitroceliuliozės partijos sudarymas. Sintetinės atskiros nitroceliuliozės partijos šiek tiek skiriasi savo savybėmis. Homogeninei medžiagai gauti būtina kelias nitroceliuliozės partijas sumaišyti. Tokia didelė medžiagos partija vadinama bendra. Tokiu pat būdu iš piroksilino Nr. 1 ir Nr. 2 gaunamas mišrusis piroksilinas. Po nitroceliuliozės sumaišymo iš mišinio pašalinamos priemaišos ir didesnė vandens dalis.

Nitroceliuliozės plastifikatoriai. Etilo alkoholis C_2H_5OH ir paprasti esteriai neplastifikuoja parako gamybai tinkamos nitroceliuliozės. Tačiau etilo alkoholio ir etilo esterio mišinys gerai tinka koloksilinui, piroksilinui Nr. 2 ir kt. plastifikuoti.

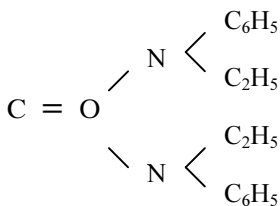
Acetonas yra pats tinkamiausias plastifikatorius visų rūšių nitroceliuliozėms - nuo koloksilinių (azoto kiekis 11,5 - 12%) iki didžiausio esterifikacijos laipsnio piroksilinių (azoto kiekis iki 13,5%).

Nitroglicerolis ir nitrodiglikolis yra geri koloksilino plastifikatoriai.

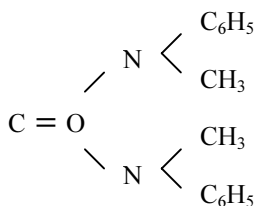
Papildomi plastifikatoriai yra dinitrotoluenas, dibutilftalatas ir dietilftalatas.

2. Stabilizatoriai. Piroksiliniams parakams naudojamas stabilizatorius difenilaminas $(C_6H_5)_2NH$. Jis lengvai sąveikauja su nitroceliuliozės pirminio skilimo produktais - azoto oksidais, azoto ir nitrato rūgštimis - ir sudaro stabilius nitrozo- ir nitrojunginius.

Parakams su nelakiais plastifikatoriais naudojamas stabilizatorius - karbamido dariniai – centralitai:



Centralitas Nr. 1



Centralitas Nr.2

Centralitai taip pat lengvai reaguoja su azoto oksidais, nitrito ir azoto rūgštimis ir sudaro stabilius nitrozo- ir nitro junginius. Centralitai gerai tirpsta nitroglicerolyje, taigi kartu jie yra nitroceliuliozės plastifikatoriai.

3. Flegmatizatoriai – medžiagos, mažinančios parako elementų paviršinių sluoksnių degimo greitį. Flegmatizatorius gali būti, pvz., kamparas.

Kamparas – terpentino eilės ketonas yra kieta laki specifinio kvapo medžiaga, sunkiai tirpsta vandenyje, gerai – alkoholyje.

4. Grafitas. Parakų elektrizacijai ir grūdelių sukibimui sumažinti smulkiakristaliniai ir plokšteliniai parakai padengiami plonu grafito sluoksniu. Tada įmanoma gilzėje vietoj 2,5 g sutalpinti 3,48 g parako.

Pirotekstilinių parakų gamybos pagrindinės operacijos yra tokios: pirotekstilino dehidratavimas (vandens pašalinimas), pirotekstilino maišymas su tirpikliu, presavimas, džiovinimas, pjaustymas, rūšiavimas, mažų partijų sudarymas, bendrų partijų sudarymas, užkimšimas, fiziniai, cheminiai ir balistiniai išbandymai. Pirotekstilinių parakų sudėtis pateikta 2 lentelėje.

Piroksilinių parakų sudėtis

Komponentas	Parako sudėtis, %	
	šautuvams	ginklams
Piroksilinas	91,0-95,0	93,0-96,0
Plastifikatorius (etilo alkoholio ir eterio mišinys)	1,0	1,0-4,0
Stabilizatorius (difenilaminas)	1,0	1,0
Flegmatizatorius	2,0-6,0	-
Grafitas	0,2-0,3	-
Drėgmė	1,3-1,5	1,5-2,0

Balistinių parakų sudėtis

Komponentų pavadinimas	Komponentų kiekis, %			
	raketoms		nitroglikolinis parakas Digl.R.P.G.-1	nitroguanidino parakas Gu.R.P-G
	Vokietijos gamybos parakai	JAV gamybos parakai		
Koloksilinas	64,5	56,5	66,0	42,0
Nitroglicerolis	-	28,0	-	-
Nitrodiglikolis	29,0	-	23,0	18,5
Nitroguanidinas	-	-	-	30,0
Centralitas	3,5	4,5	5,7	1,1
Akarditas	-	-	-	0,6
Kiti plastifikatoriai	-	-	4,1	7,7
Vazelinai	1,0	0,08	-	-
Nitroaromatiniai junginiai	-	11,0	-	-
Drėgmė (daugiau kaip 100%)	0,5	0,6	-	-
Dujų suodžiai	0 - 3,5	-	0,1	0,1
Kalio sulfatas	-	-	1,0	0,1
Magnio oksidas	-	-	0,1	0,1

Nitroglicerininiai balistito parakai gaunami jų komponentus sumaišius šiltame vandenyje. Vyksta celiuliozės nitratų brinkimas plastifikatoriuje. Vėliau visiškai pašalinamas vanduo. Gauta masė susukama į rulonus ir presuojama per vamzdelines arba siūlines matricas. Balistinių parakų sudėtis pateikta 3 lentelėje.

Nitroceliuliozinių parakų savybės

Svarbi parakų charakteristika yra jų tankis, kuris priklauso nuo parako sudėties. Įvairių piroksilinių parakų tankis svyruoja nuo 1,56 iki 1,60 g/cm³, nitroglicerolinių - nuo 1,54 iki 1,62 g/cm³.

Gravimetrinis grūdėtųjų piroksilinių parakų tankis svyruoja tarp 0,6 - 0,9 kg/dm³. Jis priklauso nuo parako tankio, parako grūdelių dydžio ir formos. Nuo gravimetrinio tankio priklauso galimas maksimalus užtaisas.

Negrūdėtieji parakai (lakšteliniai, vamzdeliniai) yra nebirūs. Jie apibūdinami ribiniu talpumu, t.y. didžiausia lakšto mase, be jėgos patalpinta į gilzės tūrio vienetą. Lakštelinių ir vamzdelinių parakų ribinis talpumas siekia 0,8 kg/dm³.

Didelę reikšmę piroksiliniams parakams turi lakiųjų medžiagų kiekis, nitrogliceroliniams parakams - vandens kiekis juose.

Piroksiliniams parakams lakiosios medžiagos yra neišgaravę tirpikliai (etilo alkoholis, esteris) ir vanduo. Vandens kiekis piroksiliniuose parakuose siekia 1 - 1,5%, lakaus plastifikatoriaus kiekis priklausomai nuo parako grūdų dydžio svyruoja nuo 0,5 iki 5%.

Balistines parakų savybes apibūdina pradinis sviedinio greitis, maksimalus parako dujų slėgis ir pradinių greičių tikimybinis nukrypimas atliekant keletą šūvių.

Parako geba nekeisti šių trijų charakteristikų ilgo sandėliavimo metu vadinama parako balistiniu stabilumu.

Svarbi yra parako grūdelių geba išiešktrinti parako perpylimo metu, kai gali susidaryti iki 10000 V statinė elektros įtampa.

Specialiosios paskirties parakai

1. Greitai sudegantys parakai. Šiuos parakus galima gauti dviem būdais: pagaminti labai mažo (~ 0,1 mm) storio parako grūdelius su mažu lakiųjų medžiagų kiekiu. Tokio parako gamybai naudojamas didelį azoto kiekį turintis piroksilinas; kitas būdas - pagaminti akytą (poringą) paraką. Šiam tikslui parako maišymo metu pridedama kalio salietros. Supjausčius

paraką ši druska pašalinama mirkant. Kalio salietrai ištirpus parake lieka daug smulkių porų.

Greitai sudegantys parakai tinka trumpavamzdžiams ginklams. Juo ginklo vamzdis trumpesnis, tuo greičiau turi sudegti parakas, kad būtų pasiektas šūviui reikalingas slėgis.

2. Flegmatizuoti parakai. Jeigu parako degimo metu dujinių produktų susidarymo greitis auga, tai toks degimas vadinamas progresyviu. Progresyvaus degimo metu parako energija panaudojama maksimaliai - pasiekiamas didžiausias sviedinio pradinis greitis esant mažiausiam maksimaliam parako dujų slėgiui ginkle.

Parako progresyvaus degimo procesą galima vykdyti apdorojant parako grūdelių išorinius sluoksnius flegmatizatoriumi. Tolygiai drėkinant parako grūdelius flegmatizatoriaus tirpalu vyksta tolygus flegmatizatoriaus pasiskirstymas parako grūdelio paviršiniuose sluoksniuose.

3. Neliepsnojančios parakai. Nitroceliuliozinių parakų degimo produktuose yra nemaži degių dujų kiekiai, daugiausia anglies oksido ir vandenilio, kurie išlėkimo iš vamzdžio kanalo metu susimaišo su oru. Mišinys užsiliepsnoja ir vamzdžio žiotyse atsiranda ryški liepsna, kuri tamsoje labai matosi ir demaskuoja baterijos išsidėstymą.

Šio reiškinio išvengti padeda specialūs neliepsnojančios parakai, gaunami įmaišius į parako sudėtį parako degimo temperatūrą mažinančių arba dujinių mišinių užsiliepsnojimo temperatūrą didinančių druskų. Šiam tikslui naudojamos kalio druskos: KCl, K₂SO₄, K₂CO₃, KHC₂O₄.

4.2. Dūminis parakas

Dūminio parako sudėtis - 75% kalio salietros, 15% anglių, 10% sieros.

Kalio salietra mažai higroskopiška ir todėl iš jos pagamintas parakas nesudrėksta. Lydymosi temperatūra - 334°C.

Natrio salietra dėl didelio higroskopiškumo netinka kariniams parakams gaminti.

Siera - kieta šviesiai gelsvos spalvos kristalinė medžiaga, netirpsta vandenyje, lydymosi temperatūra - 114,5°C.

Anglys. Parako gamybai naudojamos medžio anglys - šaltėkšnio arba alksnio. Anglių kokybei reikšmingas yra medžio išdegimo laipsnis, kuris turi įtakos parako užsiliepsnojimui: parakas užsiliepsnoja lengviau esant mažesniai medžio išdegimo laipsniui. Ir atvirkščiai, anglių šilumingumas ir parako jėga auga didėjant medžio išdegimo laipsniui, taigi ir anglies kiekiui.

Anglių ir pagaminto iš jų parako higroskopiškumas mažėja, didėjant anglių išdegimo laipsniui.

Parako gamyboje naudojamos trijų rūšių anglys: juodosios anglys, į kurias įeina 80-85% anglies, išdegimo temperatūra 350-450°C, rusvosios anglys - 70 -75% anglies, išdegimo temperatūra 280-320°C, ir šokoladinės anglys - 52-54% anglies, išdegimo temperatūra 140-175°C. Dažniausiai naudojamos rusvosios anglys.

Kietos medžiagos reaguoja labai lėtai. Pradinėje dūminio parako užsiliepsnojimo stadijoje lydosi siera. Tuomet greitai išauga reakcijos tarp skystos sieros, kalio nitrato ir anglyse esančių organinių medžiagų greitis iki būdingų sprogstamajam virsmui reikšmių. Pasiekus parako degimo greitį išskiriančios šilumos kiekis sukelia tiesioginę anglies oksidaciją kalio nitratu.

Jeigu parako sudėtyje nėra sieros, tai skysta fazė atsiranda tik išsilydžius salietrai, t.y. esant ~ 334°C. Todėl toks parakas sunkiau užsidega.

Dūminis parakas - matinės pilkos spalvos, dideli parako grūdeliai būna melsvai juodi arba pilkai juodi su metaliniu blizgesiu.

Parako grūdelių tankis - 1,5 - 1,93 g/cm³. Gerai pagamintas parakas netepa rankų, nepalieka popieriuje dulkių, drėgmė ne didesnė nei 1%. Jei drėgmė viršija 2%, parakas sunkiai užsiliepsnoja.

Parako jautrumas smūgiui labai menkas ir parakas priskiriamas saugioms SM.

Dėžės su dūminiu paraku sprogsta, jei į jas patenka šautuvo kulka.

Dūminis parakas labai jautrus liepsnai ir net menkai kibirkščiai.

Parako užtaiso užsiliepsnojimo greitis (liepsnos plitimo nuo parako grūdelio prie grūdelio greitis) esant atmosferos slėgiui - 60 cm/s, o esant 30-50 atm. slėgiui - 2000 cm/s. Parako grūdelių degimo greitis - 0,4 mm/s, o esant 30-50 atm. slėgiui - 9 cm/s.

Dūminio parako degimas priklauso nuo jo tankio. Esant mažesniai nei 1,65 g/cm³ tankiui parako elementai nedega lygiagrečiais sluoksniais. Iššovus tokio parako užtaisu parako grūdeliai išsibarsto ir todėl jų degimo greitis vamzdžio kanale gali smarkiai kisti.

Tai, kad dūminis parakas jautrus liepsnai ir gerai užsiliepsnoja, lemia didelė liepsnos temperatūra ir degimo produktuose esantis didelis kiekis (iki 50%) kietų ir skystų dalelių. Dūminį paraką patogų presuoti, todėl jis plačiai naudojamas.

Dūminis parakas būna paprastas, figūrinis, vamzdelinis, medžioklinis, skirtas kalnų darbams.

4.3. Kietasis raketų kuras

Dar senais laikais panašūs į paraką mišiniai buvo naudojami raketose, skirtose strėlėms svaidyti. Vėliau dūminis parakas buvo naudojamas įprastinėse raketose. Tačiau šios raketos buvo nedidelės dėl mažo dūminio parako kalingumo. Vėliau buvo sukurti raketiniai sviediniai su kieto kuro varikliais, naudojančiais naują nitroceliuliozinį arba nitroglicerolinį kurą. Tiriamieji darbai, atlikti kuriant patvarų nitroglicerolinį kurą, lėmė naujo kuro, vadinamųjų kietojo kuro mišinių, atsiradimą.

Kietasis raketų kuras atsižvelgiant į pagrindinių sudedamųjų dalių sudėtį skirstomas į 3 grupes: nitroceliuliozinį, mišinį ir pirotechninį.

Pateiksime nitroceliuliozinio kuro sudėtį:

Celiuliozės nitratai	54-60%
Plastifikatoriai - tirpikliai (nitroglicerolis ir nitrodiglikolis)	25-43%
Papildomi plastifikatoriai ir medžiagos, reguliuojančios šilumos energetiką	8-11%
Stabilizatoriai	iki 1-5%
Technologiniai priedai, lengvinantys kuro gamybą	iki 2%
Medžiagos, pagerinančios kuro degimą - degimo katalizatoriai ir stabilizatoriai	iki 5%

Dviejų medžiagų nitroceliuliozinis kuras yra pagrindinis energijos šaltinis ir turi medžiagų, padidinančių arba sumažinančių degimo greitį arba stabilizuojančių degimą variklyje: tai SnO_2 , MgO , ZnO , Cr_2O_3 , taip pat suodžiai, grafitas. Technologiniai priedai yra vazelino alyva, švino stearatas, grafitas ir kt. Jie sumažina trintį kuro masės viduje, taip pat tarp kuro masės ir variklio sienelių ir dalių.

Nitroceliuliozinio kuro trūkumas yra jo gamybos pavojingumas. Šis kuras tinka gaminti didelio kalibro užtaisams, kurių skersmuo didesnis nei 280 mm.

Nitroceliuliozinio kuro sudėtis

Medžiaga	JAV		Rusija		Vokietija
	M-13	T ₆	H	HM-2	Digl. 10,2
Celiuliozės nitratai- azoto kiekis %:	12,0 12,2 13,5		57	54	
	57,3	55,5			60,2
Nitroglicerolis	40	27,5	28	27	
Nitrodiglikolis					39,0
Dinitrotoluenas		10,5	11	15	
Stabilizatoriai	1,2	4,0	3		0,7
Grafitas arba suodžiai	0,1	0,5			
Magnio oksidas				2	0,1
Technologiniai priedai		0,5	1	2	
Kitos medžiagos	1,4	1,5			

Mišininis kuras susideda iš trijų pagrindinių komponentų: oksidatoriaus, degalų ir rišiklio.

Oksidatoriais gali būti perchloratai, rečiau nitratai.

Degalai ir rišiklis dažniausiai yra ta pati medžiaga. Jų energetinei charakteristikai pagerinti pridedama aliuminio. Kaip rišiklis naudojami kaučiuko ir dervos polimerai. Šios medžiagos kartu gali ir degti.

Mišininio kuro sudėtis

Komponentai	Kiekis, %
Oksidatorius (kalio perchloratas, amonio perchloratas, amonio nitratas)	60 - 80
Rišikliai (kaučiukai, poliuretantai)	25 - 15
Aliuminis (milteliai)	10 - 5
Katalizatorius ir kiti specialūs priedai	iki 5

Kaip matome 5 lentelėje, mišininio kuro sudėtis yra paprastesnė negu nitroceliuliozinio kuro, komponentų skaičius mažesnis.

5. Pirotechniniai mišiniai

Medžiagos ir mišiniai, kurie degimo metu sukelia šviesos, šiluminius, dūminius, garso efektus, vadinami pirotechniniais mišiniais.

Pirotechniniai mišiniai yra mechaniniai mišiniai. Juos sudaro oksidatoriai, degalai ir įvairūs priedai, suteikiantys mišiniam ypatingas savybes: tai medžiagos, nuspalvinančios įvairiomis spalvomis liepsną arba dūmus; flegmatizatoriai, mažinantys mišinio jautrumą; riškiliai, didinantys presuoto mišinio mechaninį patvarumą.

Oksidatoriai. Oksidatoriai gali būti nitratai, chloratai, perchloratai, metalų oksidai ir peroksidai, kai kurie chloro dariniai.

Tai $Ba(NO_3)_2$, KNO_3 , $NaNO_3$, $SrNO_3$, $KClO_3$, $NaClO_4$, $KClO_4$ arba NH_4ClO_4 . Naudojami tie metalų oksidai, kurie lengvai atiduoda deguonį: BaO_2 - bario peroksidas, MnO_2 - mangano dioksidas PbO_2 , švino dioksidas PbO_2 , švino surikas Pb_3O_4 , geležies (II) ir (III) oksidas Fe_3O_4 . Oksidatorius gali būti ir heksachlorešanas C_2Cl_6 .

Degalai. Pirotechnikoje degalais gali būti neorganinės ir organinės medžiagos. Neorganinės - tai aliuminis, magnis, jų lydiniai. Aliuminiui degant išsiskiria 29330 kJ/kg (7000 kcal/kg) šilumos, magniui degant - 25140 kJ/kg (6000 kcal/kg) šilumos. Magnis yra labai reaktingas, jis lengviau užsiliepsnoja ir dega greičiau negu aliuminis.

Aliuminis naudojamas padegamuosiuose ir šviečiančiuosiuose mišiniuose, magnis - šviečiančiuosiuose, foto- ir trasavimo mišiniuose. Kartais liepsnos ryškumui padidinti į signalinius mišinius pridedama magnio. Aliuminis yra labai kalus metalas ir jį gana sunku susmulkinti. Lengvai smulkiami aliuminio-magnio lydiniai (AM), turintys 30-70% Mg.

Aliuminio-magnio lydinys, turintis ne mažiau kaip 90% magnio, dar kitaip vadinamas „Elektronu“, naudojamas mažo kalibro padegamųjų aviacijos bombų apvalkalų gamybai.

Organiniai degalai yra angliavandeniliai - benzinas, žibalas, nafta, mazutas, benzenas, terpentinas, angliavandeniai - krakmolas, cukrus, medžio pjuvenos ir dervos - bakelitas, iditolas. Dažnai degalais gali būti dūmijimo dūmus sudarančios medžiagos, pvz., naftalenas.

Degalai parenkami priklausomai nuo norimo gauti efekto, panaudojus tam tikros sudėties pirotechninį mišinį.

Padegamuosiuose, šviečiančiuosiuose, trasavimo ir fotomišiniuose naudojami daug šilumos išskiriantys degalai, nes geriausias efektas pasiekiamas aukštoje temperatūroje. Dūmijimo mišiniams tinka medžio anglis, angliavandeniai, o netinka aliuminis ir magnis, nes nereikalinga aukšta temperatūra.

Priedai

Rišikliai. Pagaminti pirotechniniai mišiniai turi degti lėtai, tolygiai ir patvariai, jie turi būti mechaniškai atsparūs ir sandėliavimo metu neskilti. Pirotechniniai mišiniai presuojami. Atsparumui padidinti į mišinius įmaišoma rišiklių, pvz., dirbtinių ir natūraliųjų dervų (iditolo, bakelito, polivinilchlorido, kaučiuko ir kt.), stearino, parafino ir kt. organinių medžiagų.

Medžiagos, nuspalvinančios liepsną ar dūmus. Stroncio junginiai nuspalvina liepsną raudonai, bario junginiai - žaliai, vario - mėlynai. Kai kurios natrio druskos 1000°C temperatūroje disocijuoja, spinduliuoja atominio natrio garai, gaunama geltonos spalvos liepsna.

Dūmams nuspalvinti deginami spalvoti produktai ir dažikliai, degimo metu esantys garų būsenos. Rečiau naudojami neorganiniai spalvoti junginiai.

Flegmatizatoriai - medžiagos, mažinančios pirotechninių mišinių jautrumą mechaniniams poveikiams. Flegmatizatoriai mažina degimo greitį. Tai dervos, parafinas, tepalai.

Supresuoti pirotechniniai mišiniai dega patvariai. Dažnai degimo procese dalyvauja ir oro deguonis. Šių mišinių deguonies balansas yra neišgydomas, todėl išgaunamas geresnis pirotechninis efektas.

Didelę reikšmę turi pirotechninių mišinių degimo greitis, kuris priklauso nuo oksidatoriaus ir degalų, nuo komponentų susmulkinimo laipsnio, mišinio tankio. Chloratiniai mišiniai dega greičiau negu nitratiniai, tačiau nitratiniai mišiniai su magniu dega greičiau negu chloratiniai ir perchloratiniai.

Pirotechninių mišinių, kaip ir sprogstamųjų medžiagų, degimo produktų tūrį, šilumą ir degimo temperatūrą galima apskaičiuoti.

Pirotechniniai mišiniai, kurių degimo metu susidaro garai arba dujos, gali sprogti ir detonuoti.

5.1. Šviečiantieji mišiniai

Aplinkui apšviesti naudojamos apšvietimo priemonės, užtaisytos fakelais, žvaigždėmis, pagamintais panaudojus šviečiančiuosius mišinius. Fakelių skleidžiama šviesa turi būti pakankama, kad stebėjimo metu vaizdas būtų ryškus ir spalvos teisingai skiriamos. Žmogaus akis skiria spalvas saulės šviesoje, todėl jos ir degančio šviečiančiojo mišinio spektro spalvos turi būti

panašios. Be to, degimo greitis turi siekti keletą milimetrų per sekundę. Šviesos stiprumas ir degimo greitis yra svarbiausios šviečiančiųjų mišinių ir jų gaminių charakteristikos.

Norint gauti intensyviausią šviečiančiųjų mišinių spinduliavimą, reikia siekti aukštos mišinio degimo temperatūros, be to, turi būti komponentų, kurių degimo metu susidaro kietos ar skystos medžiagos. Tuomet spinduliavimo intensyvumas tiesiogiai proporcingas degimo temperatūrai.

Mišiniai, turintys magnio, aliuminio arba jų lydinių tinka apšvietimo tikslams. Degimo metu susidaro skysti arba kieti šių metalų oksidai ir išsiskiria didelis šilumos kiekis. Jis lemia aukštą degimo temperatūrą (>500°C). Jautriausia žmogaus akis yra geltonoje ir žalioje spektro dalyje, todėl siekiama, kad šviečiantieji mišiniai spinduliuotų geltoną arba žalią šviesą. Tam tinka bario nitratas, lengvai skylantis aukštoje temperatūroje. Susidaręs bario oksidas turi ištisinį spektrą geltonai žalioje dalyje.

Natrio druskos, spinduliuojančios geltonus spindulius, padidina šviečiančiųjų mišinių šviesos stiprumą.

Rišikliai mažina liepsnos ryškumą, todėl jų kiekis ribojamas iki 5-6%. Rišikliai gali būti iditolas, bakelitas, kanifolijos tirpalas pokoste. Įmaišyti nedideli jų kiekiai suteikia presuotiems gaminiams mechaninį patvarumą. Šviečiančiųjų mišinių sudėtis pateikta 6 lentelėje.

6 lentelė

Šviečiančiųjų mišinių komponentai (%)

Komponentas	Mišinys		
	I	II	III
Bario nitratas	66	68	75
Aliuminis	-	28	18
Magnis	30	-	4
Iditolas	4	4	-
Pokostas	-	-	3

Šiuo metu gaminami šviečiantieji mišiniai turi iki 40% metalo milelių.

5.2. Fotomišiniai

Nakties metu fotografuojant iš lėktuvo naudojami specialūs piro-techniniai mišiniai - fotomišiniai.

Fotomišiniai per trumpą laiką, dažniausiai per dešimtąsias sekundes dalis, turi sukurti gerą apšvietimą.

Fotomedžiagos yra nevienodai jautrios įvairaus bangos ilgio spinduliams, todėl reikia pasirinkti tokius fotomišinius, kurie degimo metu spinduliuotų šviesą, savo spektrine sudėtimi artimą fotojuostos spektriniam jautrumui.

Fotomišiniams taikomi reikalavimai:

degimo metu turi spinduliuoti didelį energijos kiekį;

didelis mišinių degimo greitis;

degimo produktuose turi būti pakankamai didelis kiekis mažai lydžių kietų arba nelakių skystų dalelių, gerai spinduliuojančių šviesą;

aukšta liepsnos temperatūra.

Magnio miltelių arba aliuminio-magnio (AM) lydinio ir įvairių oksidatorių mišiniai tenkina šiuos reikalavimus.

Kaip ir šviečiančiuosiuose mišiniuose, oksidatoriai dažniausiai būna ne chloratai, kurie yra labai jautrūs mechaniniams poveikiams, bet nitratai. Ypač paplitę magnio miltelių ir stroncio arba bario nitrato fotomišiniai. Yra žinomos fotobombos, kurių metalų milteliai sudega tik deguonies sąskaita.

5.3. Trasavimo (trasą žymintys) mišiniai

Trasavimo mišiniai žymi kulkos arba sviedinio kelią.

Trasavimo mišinių sudėties parinkimo principai tokie pat, kaip ir šviečiančiųjų mišinių. Reikalavimai, taikomi vieniems ir kitiems mišiniams, yra panašūs.

Kaip oksidatorius trasavimo mišinyje baltai ugniai gauti naudojamasi bario nitratas, raudonai ugniai - stroncio nitratas.

7 lentelė

Trasavimo mišinių komponentai

Komponentas	baltoji ugnis	raudonoji ugnis
Bario nitratas	55	-
Stroncio nitratas	-	60
Magnis	35	30
Dervos	10	10

Nitratų, magnio ir dervų trasavimo mišiniai užsiliepsnoja šūvio metu nuo parako dujų arba nuo degtuvo. Užsiliepsnojimui užtikrinti naudojami mišiniai, kurie užsidega kulkai arba sviediniui lekiant vamzdžio kanalu. Šiam tikslui tinka mišiniai su bario peroksidu, kurio įmaišius padidėja mišinio jautrumas pradiniam šilumos impulsui ir garantuojamas šimtaprocentinis užsiliepsnojimas šūvio metu nuo parako dujų. BaO₂ skilimo proceso pradžioje išsiskiria nedidelis šilumos kiekis. Pateiksime užsiliepsnojančių mišinių pavyzdžius traseriams: 1) 80% BaO₂, 18% Mg ir 2% rišiklio; 2) 48% Ba(NO₃)₂, 30% BaO₂, 13% Mg ir 9% iditolo. Lengvai užsiliepsnoja mišiniai su cirkonio milteliais: 1) juodasis parakas - 75%, KNO₃ - 12%, Zr - 13%; 2) KNO₃ - 48%, Zr - 52%.

Trasavimo mišiniais užtaisomi skeveldriniai, skeveldriniai padegamieji ir kt. sviediniai, taip pat šarvamušio kulku traseriai.

5.4. Naktinio veikimo signaliniai mišiniai

Signalinės priemonės palaiko ryšį signalais, matomais tam tikrais atstumais. Jos skirstomos į dieninio ir naktinio veikimo.

Naktinio veikimo signalinės priemonės duoda spalvotą liepsną. Naudojama trijų, keturių arba penkių spalvų signalizacijos sistema, geriausia yra trijų spalvų: jos spalvas - geltoną, raudoną ir žalią - gerai skiria akis. Keturių ir penkių spalvų signalizacijoje yra mėlyna arba balta spalvos, kurias atskirti iš didelio atstumo yra sunku.

Signalinės priemonės aprūpinamos gaminiiais, pagamintais panaudojus signalinius mišinius.

Pagrindinis reikalavimas, taikomas signaliniams mišiniams, yra jų spinduliuojamos liepsnos monochromatiškumas. Svarbiausia šių medžiagų charakteristika yra liepsnos spalvos grynumas.

Degančio mišinio liepsnos ryškiausia spalva gaunama dėl dujinės fazės švytėjimo. Šios fazės atomai ir molekulės spinduliuoja energiją siauroje matomo spektro dalyje. Pavyzdžiui, atominis natrius spinduliuoja geltonus spindulius; bario arba stroncio nitratai ir chloro turinčios medžiagos (polivinilchloridas, heksachlorešanas, chloratai) virsta lakiais monochloridais BaCl arba SrCl, kurie spinduliuoja raudoną arba žalią spalvą.

Oksidatoriai signaliniuose mišiniuose - chloratai arba nitratai. Kalio chlorato mišiniai su degalais dega intensyviau negu nitratų mišiniai. Kartais naudojamas ir kalio perchloratas.

Raudonai ugniai gauti į mišinius prisidedama stroncio karbonatų arba oksalatų. Oksidatoriai - KClO₃ arba KClO₄. Šių mišinių degimo metu susidaro stroncio chloridas SrCl₂, kuris aukštoje temperatūroje disocijuoja

iki monochlorido: $2\text{SrCl}_2 \square 2\text{SrCl} + \text{Cl}_2$. Stroncio monochloridas spinduliuoja raudonus spindulius. Raudonos ugnies mišinys: KClO_4 - 60%, SrC_2O_4 - 25%, iditolas - 15%.

Žaliai ugniai gauti naudojami bario junginiai. Bario chloratas kartu yra ir oksidatorius, tačiau jis labai jautrus mechaniniams poveikiams. Todėl žaliai ugniai gauti geriau tinka nitratiniai mišiniai. Pateikiame mišinių sudėtį: 1) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - 40%, Mg - 28%, heksachlorbenzenas - 30%, linų aliejus - 20%; 2) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - 59%, Mg - 19%, polivinilchloridas - 22%.

Geltonai ugniai gauti naudojami mišiniai, į kuriuos įeina nehigroskopiškos ir aukštoje temperatūroje lengvai disocijuojančios natrio druskos $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaF ir kt. Kaip oksidatorius naudojamas natrio nitratas. Dėl jo higroskopiškumo kartais naudojamos kalio druskos KClO_3 , KNO_3 , KClO_4 . Kalio violetinė spalva neužgožia ryškios geltonos natrio spalvos. Naudojamų mišinių pavyzdžiai: KClO_3 - 60%, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 25%, iditolas - 15%. Jeigu mišinyje yra natrio nitrato, tai liepsnos ryškumui pagerinti pridedama magnio (NaNO_3 - 37%, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - 30%, Mg - 30%, derva - 3%). Naktinio veikimo signaliniai mišiniai naudojami 26 mm šoviniuose, šautuvinėse granatose.

5.5. Dieninio veikimo signaliniai mišiniai

Dienos metu signalizavimui naudojami mišiniai, kurie degdami leidžia spalvotuosius dūmus. Kaip papildomą užtaisą spalvotuosius dūmus gali leisti ir artilerijos sviediniai.

Dūmai yra koloidinė sistema, susidedanti iš labai smulkių kietų dalelių (dispersinė fazė) ir oro (dispersinė terpė). Jeigu dispersinėje fazėje medžiaga yra skysta, tai tokia sistema yra *rūkas*. Praktiškai spalvotieji dūmai yra penkių spalvų: raudonos, geltonos, mėlynos, žalios ir juodos.

Spalvotiesiems raudonos, geltonos, mėlynos, žalios spalvos dūmams gauti naudojami spalvoti junginiai - pufabriakačiai ir dažikliai, kurie dėl reakcijos šilumos iš dalies skyla, iš dalies sublimuojasi ir pereina į garų fazę.

Oksidatoriai - Bertoleto druska KClO_3 , rečiau natrio chloratas, kartais pridedama nitrātų.

Spalvotiesiems dūmams gauti naudojamų mišinių su organiniais dažikliais degimo temperatūra turi būti pakankama, kad susidarytų dūmai, bet ir ne per aukšta, kad dūmus sudarančios medžiagos neskiltų. Todėl spalvotiesiems dūmams gauti netinka metalo milteliai. Pavyzdžiui, naudojamas Bertoleto druskos ir pieno cukraus mišinys. Čia degimo produktas yra anglies monoksidas. Tokio mišinio degimo temperatūra 800-1200°C, tačiau dėl didelio degimo greičio dažiklis nesuskyla, tik sublimuojasi.

Mėlynos spalvos dūmams gauti naudojama tokia kompozicija: KClO_3 - 35%, pieno cukrus - 25%, indigas (dažiklis) - 40%.

Kartais į mišinius pridedama liepsną gesinančių medžiagų, pavyzdžiui, geriamosios sodos NaHCO_3 , mažinančios mišinio degimo temperatūrą. Pavyzdys: KClO_3 - 23%, cukrus - 18%, NaHCO_3 - 8%, organinis dažiklis - 51%.

Mišiniai signaliniams dūmams gauti dedami į korėtą apvalkalą - maišinį audeklą arba į skardinę ar kartoninę dūmadėžę su skylutėmis dūmams prasiskverbti.

Spalvotųjų dūmų mišiniai naudojami signalizavimui dienos metu, taip pat artilerinio šaudymo ir bombų mėtymo metu taikinio vietai nustatyti. Dūmų debesis pakyla iki 70 m. Jis matomas 10 sekundžių vėjuotu oru ir 10 sekundžių, jei vėjo nėra.

5.6. Maskuojantieji dūmai

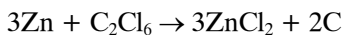
Maskuojantieji dūmai sudaro dūmų uždangą, kuri naudojama prieš ugnies pozicijai, komandiniams ir stebėjimo punktams akinti, taip pat savo kariuomenės ir užnugario objektams pridengti.

Balti dūmai geriau slepia daiktų kontūrus negu juodi. Todėl dūminiams sviediniams užtaisyti dažniausiai naudojamos baltus dūmus sudarančios medžiagos - baltasis fosforas ir sieros anhidridas.

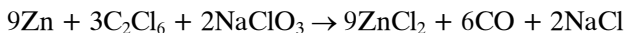
Fosforui degant susidaro fosforo anhidridas, kuris reaguoja su oro drėgme ir sudaro meta- ir ortofosforo rūgštis, rūkstančias baltais dūmais.

Sieros anhidridas yra labai laki medžiaga, garų būsenos lengvai reaguoja su oro drėgme ir sudaranti sieros rūgštį. Sieros rūgštis garų aplinkoje oro drėgmė reaguoja su H_2SO_4 ir susidaro hidratai. Kondensuojantis atskiroms molekulėms susidaro dispersinė fazė - koloidinės dalelės, arba rūkas. Pateiksime dūmus duodančio mišinio sudėtį: KClO_3 - 20%, anglis - 10, NH_4Cl - 50%, naftalenas - 20%. Šio mišinio degimo metu vyksta amonio chlorido ir naftaleno sublimacija ir susidaro balti dūmai. Žinoma ir daugiau tokio tipo mišinių. Jų degimo produktuose yra daug anglies monoksido, vandenilio ir kito kuro. Susimaišę su oru jie gali užsidegti. Šiam procesui išvengti į dūminius mišinius įmaišoma liepsną gesinančių medžiagų - anglia-rūgštės druskų, pvz., sodos, kreidos, magnio karbonato. Šiems medžiagoms skylant sunaudojamas didelis šilumos kiekis ir sumažėja degimo produktų temperatūra. Be to, susidaręs anglies dioksidas praskiedžia degimo produktus, taigi padidina jų užsiliepsnojimo temperatūrą. NH_4Cl priklauso liepsną gesinančioms medžiagoms.

II pasaulinio karo metu buvo naudojami dūminiai mišiniai hek-sachloreto ir cinko dulkių pagrindu, sudarantys pilkus dūmus. Šie dūmai yra baltų - cinko chlorido ir juodų - anglies dalelių (dispersinė fazė) suspensija ore.



Kad nesusidarytų anglies dalelių mišinys papildomas oksidatoriumi, pvz., natrio chloratu. Tada degimas vyksta pagal lygtį



ir susidaro balti dūmai.

5.7. Padegamieji mišiniai

Padegamieji mišiniai skirstomi į dvi grupes: turinčius oksidatorių ir neturinčius jo. Pirmajai padegamųjų mišinių grupei priskiriami:

a) termitai, į kuriuos įeina oksidatorius - metalų oksidai Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , o degalai - metalai Al, rečiau Mg. Šie metalai arba jų lydiniai dega kondensuoto oksidatoriaus aplinkoje;

b) termitiniai padegamieji mišiniai, į kuriuos, be metalų oksidų, įeina oksidatoriai - druskos; degalai gali būti organinė medžiaga, galinti kartu veikti kaip rišiklis;

c) padegamieji mišiniai, kurių oksidatorius - tik deguoninių rūgščių druskos.

Antrajai padegamųjų mišinių grupei, neturinčiai oksidatoriaus, priskiriami: a) aliuminio ir magnio lydinys „Elektronas“; b) organiniai degalai; c) n-palmas; d) savaime užsiliepsnojančios medžiagos. Antrosios grupės medžiagos gali degamos uždegti kitas medžiagas tiktai oro deguonies aplinkoje.

I grupė

Termitai. Termitus sudaro 25% aliuminio ir 75% geležies oksidų mišinys. Tokio mišinio degimo temperatūra 2500°C. Geležies -aliuminio termito degimo reakcija:



Termitinės reakcijos ypatumai:

1) aukšta degimo temperatūra (2000-2800°C);

2) termito mišinys dega be liepsnos, nes praktiškai nesusidaro dujiniai produktai;

3) susidaro skysti, įkaitinti iki labai aukštos temperatūros šlakai, kurie išsiliedami padidina padegamojo veikimo zoną.

Praktiškai tinkamiausi oksidatoriai yra geležies oksidai. Jie turi didelį deguonies kiekį, didelį lyginamąjį svorį, yra pigūs ir lengvai gaunami. Naudojamas ne F(III) oksidas Fe_2O_3 , bet jo mišinys su Fe(II) oksidu - Fe_3O_4 . Termitą labai sunku užgesinti, jis dega net po vandeniu. Tačiau vienas termitas naudojamas retai dėl tam tikrų trūkumų.

Termitiniai padegamieji mišiniai. Termitų padegamąjį poveikį riboja nedidelis degimo zonos spindulys, be to, termitai sunkiai užsiliepsnoja. Tai termitų trūkumas. Šiam trūkumui pašalinti padegamosioms priemonėms užtaisyti naudojami ne termitai, bet termitiniai mišiniai, kurie turi priedų, pvz., nitratų ir organinių degalų, palengvinančių užsiliepsnojimą (žeminančių užsiliepsnojimo temperatūrą) ir praplečiančių padegamojo veikimo zoną, nes susidaro liepsna.

Kartais į termitų sudėtį įeina magnis, gerokai padidinantis jų padegamąjį poveikį. Magnis verda gan žemoje 1107°C temperatūroje. Degimo metu Mg išgaruoja ir sudega liepsnoje.

Termitiniais padegamaisiais mišiniais užtaisyti vidutinio kalibro sviediniai, aviacijos bombos. Termitiniai padegamieji mišiniai, naudojami sviediniams ir aviacijos bomboms užtaisyti, susideda iš:

1) termito (~ 40 – 80%);

2) liepsną sudarančių priedų, pvz., $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + metalinis kuras (~ 60 – 20%);

3) rišiklių (dervų, pokosto ir kt.) – iki 5%.

Rišikliai degdami padidina liepsną dėl susidarančios dujinės fazės (CO_2 , CO , H_2O).

Sklidiems šlakams gauti pridedama natrio druskų, sieros, silicio dioksido ir kt.

Termitinių padegamųjų mišinių degimo temperatūra – 2000 – 2400°C, jų degimo metu susidaro skysta (įkaitę šlakai) ir dujinė (liepsna) fazės.

76 mm sviediniams naudojamas toks padegamasis mišinys: Al - 13%, Mg - 12%, Ba(NO₃)₂ - 44%, KNO₃ - 6%, Fe₂O₃ - 21%, rišikliai - 4%. Padegamosios aviacijos bombos užtaisomos tokiu termitiniu mišiniu: Al - 24%, Fe₃O₄ - 50%, Ba(NO₃)₂ - 26%.

Termitiniai mišiniai naudojami sunkiai užsiliepsnojančioms objektams uždegti, metaliniams objektams (ginklams, tankams ir kt.) sugadinti.

Padegamieji mišiniai su deguonies turinčiomis druskomis. Šie mišiniai užtikrina aukštą degimo temperatūrą ir gana lengvai užsiliepsnoja. Oksidatoriai - nitratai ir kalio perchloratas, degalai - metalai: magnis, aliuminis, magnio ir aliuminio lydinys. Jų degimo temperatūra gan aukšta – 2500⁰ – 3000⁰C.

Padegamieji mišiniai su deguonies turinčiomis druskomis naudojami užtaisyti mažo kalibro sviediniams ir kulkoms, skirtiems skystiems degalams ir lengvai užsiliepsnojančioms medžiagoms uždegti. Šių mišinių degimo procesas, skirtingai negu kitų rūšių padegamųjų mišinių arba medžiagų, vyksta labai greitai - per sekundės dalį.

II grupė

Aliuminio ir magnio lydinys „Elektronas“, į kurį įėjo ne mažiau kaip 90% magnio, buvo naudojamas II pasaulinio karo metu padegamųjų mažo kalibro (apie 1 kg masės) aviacijos bombų apvalkalui (korpusui) gaminti. Šios aviacijos bombos buvo užtaisomos supresuotu miltelių pavidalo termitu arba termitiniu padegamuoju mišiniu. Tokios aviacijos bombos neturi nereikalingo svorio. Korpuso, pagaminto iš lydinio „Elektronas“, degimo oro deguonies aplinkoje metu susidaro liepsna, turinti stiprų padegamąjį poveikį. Degimo temperatūra - apie 2000°C. „Elektronas“ dega oro deguonies sąskaita, todėl jį nesunku užgesinti smėliu arba degantį objektą panardinus į vandenį.

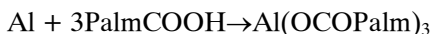
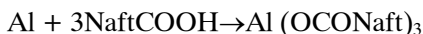
Padegamieji mišiniai skysto kuro pagrindu – organiniai degalai. Jie dega oro deguonies sąskaita. Šių padegamųjų mišinių privalumai: lengvai užsiliepsnoja, ilgai dega, duoda didelę liepsną.

Organinio kuro - naftos, žibalo, benzino, dervų ir kt. - šilumingumas labai geras. Pavyzdžiui, ore sudegus 1 kg žibalo, išsiskiria 4,18·10⁷J (10000 kcal), o 1 kg termito - tik 4,18·8·10⁵J (800 kcal) šilumos. Naftos produktų degimo metu susidaro didelė liepsna, todėl tokių mišinių padegamojo veikimo spindulys yra didesnis negu termitų, tačiau naftos produktų degimo temperatūra yra žemesnė - tik 700-900°C. Naftos produktų įtraukimas į mišinių sudėtį turi ir trūkumų - per didelis produktų sklidumas ir didelis jų garavimo greitis.

Organinių degalų trūkumai sumažėja ar net visai išnyksta juos naudojant sukietėjusia arba sutirštinta forma.

Sutirštinti degalai, arba napalmas. Degalams sukietinti į pašildytus iki 75-80°C naftos produktus įpilama organinės rūgšties ir ekvivalentinio natrio šarmų spiritinio tirpalo. Atšaldžius šis mišinys sukietėja ir turi kieto muilo konsistenciją; jį galima pjaustyti peiliu. Sukietėję degalai naudojami vieni arba kombinuojant su termitais aviacijos bombose. Pasiekiami gan aukšta 1000 – 1300⁰C temperatūra. Į napalmų sudėtį dažnai įeina polistirenas, kurio funkcija – sudaryti apsauginę plėvelę, ir kaučiukas, kuris užtikrina gerą prilipimą prie paviršiaus.

Napalmas yra taki koloidinė masė, kuri degdama dėl didelio klampumo ir lipnumo lengvai prilimpa prie objekto. Sutirštinti degalai gaunami sumaišius skystus degalus su naftenų arba palmitino rūgščių aliuminio druskomis (muilais). Na ir K muilai tirpūs, o Ca, Al, Mg ir kt. yra netirpūs. Aliuminis, būdamas trivalentis, gali prijungti po tris palmitino ir naftenų rūgščių liekanas:



Galimos ir mišrios kombinacijos $\text{PalmCOOAl}(\text{OCONaft})_2$ ir $\text{NaftCOOAl}(\text{OCOPalm})_2$. Degant tokioms druskoms, susidaro CO_2 , H_2O ir Al_2O_3 .

Į kai kurias napalmo rūšis pridedama magnio arba magnio miltelių degimo temperatūrai padidinti ir tuo padegamajam poveikiui pagerinti. Tokie napalmi gali savaimė užsiliepsnoti dėl metalų miltelių sąveikos su oro drėgme. Gesinami pašalinus deguonies patekimą.

Savaimė užsiliepsnojančios medžiagos. Šiai klasei priklauso baltasis fosforas, lengvai užsiliepsnojantis ore. Fosforo padegamasis poveikis yra nedidelis; degimo temperatūra apie 1000°C, todėl jis uždega tik lengvai užsiliepsnojančias medžiagas: šieną, šiaudus, benziną ir t.t.

Minas ir rankines granatas, aprūpintas baltuoju fosforu, galima naudoti apkasų kare. Tokiems šaudmenims sprogus susidaro didelis dūmų kiekis. Degančio fosforo lašai pradegina rūbus ir sunkiai pažeidžia odą. Fosforo padegamajam poveikiui pagerinti pridedama degalų, naftos aliejų, dervų ir kt.

Literatūra

1. Mayer R. Explosives. Third revised and extended edition. - New York, 1987.
2. Андреев К.К. Взрыв и взрывчатые вещества.-М. 1972.
3. Бандурин М.К, Рукин Л.Г. Сборник задач по теории взрывчатых веществ. - М., 1959.
4. Будников М.А., Левкович Н.А., Быстров И.В., Сиротинский В.Ф., Шехтер Б.И. Взрывчатые вещества и пороха. - М., 1955.
5. Гольдбиндер А.И. Лабораторные работы по курсу теории взрывчатых веществ. -М., 1963.
6. Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. - М., 1972.
7. Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. - М., 1973.
8. Куззов Б.Н. Взрывные работы. - М., 1974.

GENEROLO JONO ŽEMAIČIO
LIETUVOS KARO AKADEMIJA

Valentina **Vilutienė**, Arūnas **Dzidzevičius**, Pranas **Žarys**

CHEMIJA
Sprogstamosios medžiagos
I dalis
Mokomoji knygelė

Redaktorė E. Stankevičienė

SL 1525 1999 11 09. Pasirašyta spausdinti.
5,1 leid. apsk. 1. Tiražas 250 egz. Užsakymas 410.
Išleido Generolo Jono Žemaičio Lietuvos karo akademija,
Šilo g. 5A, LT - 2055 Vilnius
Spausdino Leidybos centro prie Krašto apsaugos ministerijos
SENAMIESČIO SPAUSTUVĖ,
Totorių g. 27, LT-2001 Vilnius.