



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 119 903** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 06 B 29/22, 43/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97117773/02, 29.10.1997

(46) Дата публикации: 10.10.1998

(56) Ссылки: Блинов И.Ф. Хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества. -М.: Оборонгиз, 1941, с. 84 - 85. US 3795555 A, 05.03.74 US 2842502 A, 08.07.58.

(71) Заявитель:

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Головчак Александр Николаевич

(72) Изобретатель: Головчак А.Н.,
Дудырев А.С., Осташев В.Б., Чумак Ф.А.

(73) Патентообладатель:

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Головчак Александр Николаевич

(54) ПИРОТЕХНИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ДЕТОНИРУЮЩИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УДАРНО-ВОЛНОВЫХ НАГРУЗОК

(57) Реферат:

Изобретение относится к протехническим составам, предназначенным для средств взрывания без использования взрывчатых веществ с применением лазерных источников излучения, и может быть использовано в горнорудной, нефтедобывающей и других областях народного хозяйства. Техническим результатом изобретения является разработка состава, детонирующего под действием ударно-волновых нагрузок, а также от лазерного импульса с низким энергетическим порогом срабатывания, обладающего низкой чувствительностью к механическим воздействиям и малым критическим диаметром детонации для использования в лазерных системах

инициирования, отличающихся повышенной помехозащищенностью и безопасностью. Сущность изобретения заключается в том, что состав, включающий окислитель перхлорат аммония и горючее, в качестве горючего содержит соли фосфорноватистой кислоты (гипофосфиты). В качестве солей фосфорноватистой кислоты состав содержит соль щелочного металла (натрия, калия) или соль аммония в виде отдельных компонентов или их солей. Согласно изобретению в пиротехнический состав входит связующее, выбранное из группы: фторкаучук (СКФ-32), фторопласт (Ф-42Л, Ф-42В), коллоксилин, фенолформальдегидные смолы (СФ-340, СФ-342, СФ-0112А). 2 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2 119 903 C1

RU 2 119 903 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 119 903** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 06 B 29/22, 43/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97117773/02, 29.10.1997

(46) Date of publication: 10.10.1998

(71) Applicant:
Sankt-Peterburgskij gosudarstvennyj
tehnologicheskij institut (tehnicheskij
universitet),
Golovchak Aleksandr Nikolaevich

(72) Inventor: Golovchak A.N.,
Dudyrev A.S., Ostashev V.B., Chumak F.A.

(73) Proprietor:
Sankt-Peterburgskij gosudarstvennyj
tehnologicheskij institut (tehnicheskij
universitet),
Golovchak Aleksandr Nikolaevich

(54) **PYROTECHNIC COMPOSITION DETONATING UNDER ACTION OF SHOCK-WAVE LOADINGS**

(57) Abstract:

FIELD: blasting operations. SUBSTANCE:
invention relates to pyrotechnic
compositions to provide detonation with no
use of explosives and using laser-emission
sources. Composition of invention detonates
under action of shock-wave loadings as well
as from laser impulse with low energetic
operation threshold showing low sensitivity
to mechanical action and low critical
detonation diameter to be employed in laser
initiation systems and distinguished by

elevated noise-immunity and safety. Main
point of invention consists in that
composition containing ammonium perchlorate
(oxidant) and hypophosphites (fuel), namely:
sodium, potassium, and ammonium
hypophosphites, individually or as mixtures.
Composition further contains fluoro-rubber,
fluoroplastic, colloxylin, and phenol-
formaldehyde resin. Composition is
applicable in mining, oil- production, and
other areas. EFFECT: increased safety. 2
tbl, 2 ex

RU 2 1 1 9 9 0 3 C 1

RU 2 1 1 9 9 0 3 C 1

Изобретение относится к пиротехническим составам, детонирующим под действием ударно-волновых нагрузок, в частности лазерного импульса, предназначенным для средств взрывания без использования взрывчатых веществ (ВВ) с применением лазерных источников излучения (лазерного импульса) и может быть использовано в горнорудной, нефтедобывающей и других областях народного хозяйства.

Повышение требований к устойчивости систем подрыва в условиях сильных электромагнитных полей (грозовых разрядов, блуждающих токов) [1] и обеспечение безопасности обуславливают необходимость разработки принципиально новых способов инициирования ВВ, с повышенной степенью помехозащищенности и безопасности системы в целом. Лазерное инициирование зарядов в этом смысле является наиболее перспективным, так как позволяет отказаться от весьма протяженных электрических цепей, наиболее уязвимых в традиционных схемах подрыва. Лазерные средства инициирования (ЛСИ) основаны на воздействии монохроматического излучения на взрывчатое вещество либо непосредственно, либо через световоды, что резко повышает устойчивость данных систем к наведенному электромагнитному импульсу и статическому электричеству. Использование же в качестве источников излучения лазеров с различной длиной волны излучения, различной интенсивности и длительностью импульса, а также режимов излучения (свободной генерации, модулированной добротности) позволяет в широких пределах регулировать чувствительность системы в целом.

Известно, что наиболее чувствительными к лазерному излучению являются стандартные инициирующие взрывчатые вещества (ИВВ), критическая плотность энергии инициирования ($H_{кр}$) которых составляет $\sim 5-10$ МДж/см². Однако очень высокая чувствительность ИВВ к внешним воздействиям и, в первую очередь, к механическим (трению и удару) значительно снижает безопасность и ограничивает их использование в лазерных средствах инициирования. Существенным недостатком ИВВ является также, то что их чувствительность к лазерному излучению в значительной степени зависит от давления прессования (относительной плотности), особенно в случае "коротких" лазерных импульсов ($\tau_i < 300$ нс).

Бризантные взрывчатые вещества (БВВ) являются более безопасными, но в то же время они значительно уступают ИВВ по чувствительности к лазерному излучению ($H_{кр} = 15-20$ Дж/см²).

Значительный интерес в рассматриваемом аспекте представляют пиротехнические составы (ПС). Целесообразность и перспективность их использования обусловлена тем, что они, обладая значительно меньшей чувствительностью к механическим воздействиям, по сравнению с ИВВ, более чувствительны, чем БВВ, к лазерному излучению в режиме модулированной добротности и особенно в режиме свободной генерации.

Известные пиротехнические составы под

действием лазерного излучения либо воспламеняются и горят, либо не инициируются вообще (высокометаллизированные) [2] и поэтому не используются в лазерных цепях подрыва, основанных на детонационных режимах.

Среди промышленных взрывчатых веществ с использованием перхлората аммония (ПХА) наиболее известными являются триамит 129 антигризутный, динамоны (пат. 17393, Польша), ионкиты, шеддиты, территы (пат. 30408, Швеция, 1909; пат. 26334, Англия, 1910; пат. 1058891, США, 1913; пат. 1061774 США, 1913; пат. 422727, Франция, 1910; пат. 317030, Германия, 1917), альматриты, бластины (Англия), каиниты (Франция), перрамоны, различные перхлоратиты [3, 4]. Широкое применение перхлоратные ВВ получили в Японии (карлиты), во Франции и Швеции (севрониты) [5, 6]. В рецептурах вышеперечисленных взрывчатых веществ помимо перхлората аммония, как одного из окислителей, присутствуют либо нитрат аммония, либо нитраты щелочных и щелочноземельных металлов, а в качестве горючих парафин, касторовое масло, древесная мука, тринитротолуол и другие нитропроизводные, либо их смеси. В состав французских севронитов вместе с перхлоратом аммония входит ТЭН, а в Швеции перхлорат аммония входит в состав нитроглицериновых ВВ.

В качестве примера в табл. 1 приведены некоторые из названных рецептур перхлоратных ВВ.

Прототипом предлагаемого изобретения по наибольшему количеству общих признаков и назначению выбран состав, включающий 86-92% мас. перхлората аммония и 8-14% мас. парафина [4].

Недостатками состава прототипа являются: большой критический диаметр детонации (> 15 мм) при инициировании обычными средствами подрыва (КД, ИВВ), необходимость наличия дополнительного детонатора, низкая скорость детонации (3200-3700 м/с), очень высокая чувствительность к механическим воздействиям и особенно к удару (95-100%), а также невозможность возбуждения детонационного превращения под действием лазерного импульса. Перхлораты как окислители дают большой энергетический выигрыш по сравнению с аммиачной селитрой [6]. Однако перхлорат аммония обладает достаточно высокой чувствительностью к удару - 70-80% по стандартной пробе. Наличие воды в ПХА в значительной степени снижает его чувствительность и взрываемость. Увлажненный до 10% перхлорат аммония теряет способность к взрыву. Только в сухом виде ПХА должен быть отнесен к категории ВВ [5]. Перхлорат аммония, также как и нитрат аммония, в отсутствие прочной оболочки от КД не взрывается, в открытых зарядах он детонирует от промежуточного детонатора при диаметре заряда не менее 60 мм [4, 5].

По Касту, скорость детонации ПХА составляет 2500 м/с (в железной трубе диаметром 3,5 см, при плотности 1,17 г/см³ и при инициировании 110 г пикриновой кислоты). По данным Наума и Ауфшлягера скорость детонации ПХА в железной трубе

диаметром 60 мм равна 3800 м/с [5]. В работе [7] отмечается, скорость детонации ПХА при относительной плотности 0,5°С0,8 находится в диапазоне 3000-4500 м/с при весьма значительных диаметрах заряда от 35 до 76 мм.

Таким образом, резюмируя вышесказанное, можно сделать следующие выводы. Перхлорат аммония, единственный из компонентов предлагаемых составов, способен под действием мощных инициаторов к детонационному превращению, однако это возможно лишь при больших диаметрах и при наличии прочной оболочки, а скорость его детонации сравнительно невелика.

Поэтому разработка пиротехнических составов (ПС), детонирующих под действием лазерного излучения и транслирующих процесс детонации при малых критических диаметрах и меньшей, по сравнению с прототипом, чувствительностью к механическим воздействиям является весьма актуальной задачей и составляет сущность данного изобретения.

Задача, на решение которой направлено изобретение, заключается в разработке состава детонирующего от ударно-волновых нагрузок, а также от лазерного импульса с низким энергетическим порогом срабатывания, обладающего низкой чувствительностью к механическим воздействиям и малым критическим диаметром детонации для использования в лазерных системах инициирования, отличающихся повышенной помехозащищенностью и безопасностью.

Сущность изобретения заключается в том, что состав, включающий окислитель перхлорат аммония и горючее, в качестве горючего содержит соли фосфорноватистой кислоты (гипофосфиты) при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Перхлорат аммония - 30 °С 92

Соль фосфорноватистой кислоты (гипофосфит) - 8 °С 70

В качестве солей фосфорноватистой кислоты состав содержит соль щелочного металла (натрия, калия) или соль аммония в виде отдельных компонентов или их смесей. Указанные соединения не способны к детонационным превращениям даже под воздействием очень мощных начальных импульсов.

Согласно изобретению в пиротехнический состав входит связующее, выбранное из группы: фторкаучук (СКФ-32), фторопласт (Ф-42Л, Ф-42В), коллоксилин, фенолформальдегидные смолы (СФ-340, СФ-342, СФ-0112А) в количестве 0,2°С4% мас. Технический результат достигается путем использования в качестве горючих компонентов пиротехнических составов солей фосфорноватистой кислоты (гипофосфитов) в сочетании с перхлоратом аммония. Данный принцип компоновки рецептуры ПС позволил впервые разработать составы, обладающие повышенной чувствительностью к ударно-волновым нагрузкам и, в частности, к лазерному излучению. Составы устойчиво детонируют под воздействием лазерного излучения ($\lambda = 1,06$ мкм) наносекундной длительности в режиме модулированной добротности и миллисекундной длительности в режиме свободной генерации со скоростью

4500-6000 м/с при малых критических диаметрах детонации (до 2 мм без оболочки). Детонационный режим превращения разработанных составов под воздействием лазерных импульсов обусловлен тем, что при термическом воздействии гипофосфиты диспропорционируют с образованием химически высокоактивных продуктов - фосфинов, дифосфинов, водорода, способствующих развитию цепных процессов и приводящих, в конечном счете, к развитию детонационного превращения.

Нижний предел содержания солей фосфорноватистой кислоты - 8% мас. и верхний предел - 70% мас. определяется снижением восприимчивости ПС к лазерному импульсу (резким увеличением порога срабатывания). Введение в ПС в качестве связующего фторкаучука, фторопласта, коллоксилина или фенолформальдегидной смолы позволяет улучшить технологические свойства составов (сыпучесть, однородность, возможность объемного дозирования), а также физико-химическую стойкость и повысить гидрофобность. Нижний предел введения связующего - 0,2% мас., определяется технологическими соображениями. Верхний предел - 4% мас., определяется снижением чувствительности ПС к лазерному излучению.

Таким образом, введение в состав, содержащий окислитель - перхлорат аммония, в качестве горючего компонента солей фосфорноватистой кислоты позволило получить ПС, устойчиво детонирующий под действием лазерного излучения с малым критическим диаметром детонации и низкой чувствительностью к механическим воздействиям. Указанный комплекс свойств позволяет использовать пиротехнические составы, предлагаемые по данному изобретению, в лазерных системах инициирования, отличающихся повышенной безопасностью и помехозащищенностью. Составы, в отличие от ИВВ, можно перевозить как в готовом виде, так и в снаряженном в изделиях, а их изготовление более безопасно. Кроме того, состав продуктов взрыва (H_3PO_4 , HCl , N_2 , H_2O , P_2O_5 и др.), некоторые из которых (H_3PO_4) являются высокоэффективными пламегасителями, а также максимальная температура взрыва, не превышающая 1900 °С, позволяет использование данных смесей в качестве предохранительных ВВ, предназначенных к употреблению в шахтах, опасных по пыли, а при соответствующей корректировке рецептуры в предлагаемом интервале содержания горючих (с целью снижения температуры взрыва) и в шахтах, опасных по газу.

Сочетание перхлората аммония с солями фосфорноватистой кислоты (гипофосфитами) позволяет значительно снизить пороговые характеристики лазерного инициирования смесей при одновременном снижении чувствительности разработанных композиций к механическим воздействиям. Остаточная влажность компонентов, используемых для приготовления составов, не должна быть менее 0,3-0,5%. Критический диаметр детонации смесей составляет ≈ 2 мм (без оболочки), а скорость детонации достигает 6000 м/с, т.е. на уровне тротила при аналогичной плотности. Смеси устойчиво

детонируют как от традиционных источников детонационного импульса (ЭД-8), так и от лазерного импульса ($\lambda = 1,06$ мкм) при плотности энергии $\approx 1-10$ Дж/см². При испытании на копке Велера (стандартная методика при определении чувствительности к удару ИВВ) смеси ПХА с гипофосфитами не срабатывают, а при определении чувствительности к удару по ГОСТ 4545-80 получено 70-90% срабатываний (табл. 2).

Таким образом, предлагаемые по данной заявке составы обладают значительно меньшей чувствительностью к механическим воздействиям по сравнению с ИВВ и более высокой чувствительностью к лазерному излучению чем БВВ, отличаясь при этом малым критическим диаметром детонации.

Предлагаемое изобретение поясняется следующими примерами изготовления смесей.

Пример 1

Получение состава, содержащего (% мас.):

Перхлорат аммония (NH₄ClO₄) - 30

Натрий фосфорноватистокислый, 1-водный (натрий гипофосфит - NaH₂PO₂ • H₂O) - 70

Предварительно подготовленные, по общепринятой в пиротехническом производстве технологии, компоненты (сушка, измельчение, просеивание) дозируют весовым способом и загружают в смеситель. Производят мешку в течение 10-15 мин. Готовый состав формуют методом глухого прессования в изделия.

Пример 2

Перхлорат аммония (NH₄ClO₄) - 66

Аммоний фосфорноватистокислый (аммоний фосфинат, аммоний гипофосфит - NH₄H₂PO₂) - 32

Фторкаучук СКФ - 32 - 2,0

Все предварительные операции по изготовлению сухого состава осуществляют аналогично примеру 1. Затем в состав вводят связующее (СКФ - 32) в виде 5%-ного раствора в ацетоне и производят влажную мешку состава в течение 5-10 мин. После этого осуществляют операцию провяливания (удаление избыточного растворителя) и грануляции (протираание через сетку с размером ячейки 1,25 мм). Сетки для грануляции могут быть шелковыми или латунными. После грануляции проводят предварительную и окончательную сушку состава при температуре - 50±5°C. Далее аналогично примеру 1.

Определение критических параметров инициирования составов лазерным излучением проводилось с использованием лазера на стекле с неодимом, работающим в режиме модулированной добротности. Длительность импульса по уровню половинной мощности составляла ≈ 30 нс, длина волны излучения 1,06 мкм, максимальная энергия в импульсе 60 мДж. Излучение лазера фокусировалось линзой на поверхности образца. Энергия, поступающая на образец, варьировалась нейтральными

светофильтрами и оценивалась с помощью фотометра наносекундного ФН-М. Образцы для испытаний готовились методом глухого прессования в оболочку диаметром 6 мм. Толщина прессованных образцов составляла от 2,5 до 5 мм в зависимости от рецептуры состава, относительная плотность $\approx 0,8$.

Определение скорости и критического диаметра детонации смесей, а также чувствительности к механическим воздействиям и инициирующему импульсу проводилось по стандартным методикам [6]. Расчет термодинамических параметров и равновесного состава продуктов реакции осуществлялся с использованием пакета прикладных программ "АСТРА" [8].

Полученные результаты испытаний приведены в табл. 2.

Литература

1. Эпов Б.А. Основы взрывного дела. М.: Воениздат, 1974. - 222с.

2. Dudyrev A. S., Golowchak A.N., Chumak F.A. Preignition Processes in Laser Ignition of Pyrotechnics // Proceedings of Zel'dovich Memorial International Conference on Combustion. Combustion Detonation, Shock Waves. Russian Section, Moscow, 1994, v. 2, -pp. 117-119.

3. Бостанжогло К. Ф. , Росси Б.Д. Аммиачно-селитренные взрывчатые вещества. М.: Оборонгиз, 1940. - 135 с.

4. Блинов И. Ф. Хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества. М.: Оборонгиз, 1941. - 102с. (прототип - с. 84-85)

5. Светлов Б.Я., Яременко Н.Е. Теория и свойства промышленных взрывчатых веществ, М.: Недра, 1966. - 232с.

6. Дубнов Л. В. , Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. М.: Недра, 1988. - 358 с.

7. Юхансон К., Персон П. Детонация взрывчатых веществ. М.: Мир, 1973. - 352с.

8. Трусов Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах. Руководство пользователя. М.: МВТУ им. Н.Э.Баумана, 1991. - 17 с.

Формула изобретения:

1. Пиротехнический состав, детонирующий под действием ударно-волновых нагрузок, включающий перхлорат аммония и горючее, отличающийся тем, что в качестве горючего он содержит соли фосфорноватистой кислоты при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Перхлорат аммония - 30 - 92

Соли фосфорноватистой кислоты (гипофосфиты) - 8 - 70

2. Пиротехнический состав по п. 1, отличающийся тем, что в качестве солей фосфорноватистой кислоты он содержит соли щелочных металлов: натрия, калия или соль аммония, или их смеси

3. Пиротехнический состав по п. 1 или 2, отличающийся тем, что дополнительно содержит связующее, выбранное из группы: фторкаучук, фторопласт, коллоксилин, фенолформальдегидные смолы в количестве 0,2 - 4,0 мас. %.

Таблица 1

Рецептуры промышленных ВВ с использованием перхлората аммония [3-5]

Наименование ВВ	Рецептура	Содержание компонентов, % мас.	Страна применения
Триамит 129 антигризутный (аммонит)	NH ₄ NO ₃ NaCl Тротил KNO ₃ NH ₄ ClO ₄	52.5 24.0 14.3 4.2 5.0	Бельгия
Динамон	NH ₄ NO ₃ NH ₄ ClO ₄	75 25	Польша

Продолжение таблицы 1

Наименование ВВ	Рецептура	Содержание компонентов, % мас.	Страна применения
Ионкиты (1,2,3)	NH ₄ ClO ₄ NH ₄ NO ₃ NaNO ₃ Ba(NO ₃) ₂ Тринитротолуол NaCl	15÷25 17.5÷30 15÷30 0÷10 10÷22.5 0÷20	Бельгия
Ионкиты	NH ₄ ClO ₄ NaNO ₃ NaCl Тринитротолуол Тринитронафталин	18 58 4 10÷20 0÷10	Франция
Шеддиты	NH ₄ ClO ₄ NaNO ₃ Динитротолуол Касторовое масло	50÷82 0÷30 13÷15 5	Франция
Бластин	NH ₄ ClO ₄ NaNO ₃ Тринитротолуол Парафин	60 22 11 7	Англия (ВВ военного назначения)
Карлиты	NH ₄ ClO ₄ FeSi Тяжелое масло Древесная мука	75÷84 10÷16 2÷3 4÷6	Япония

RU 2119903 C1

RU 2119903 C1

Сравнительные характеристики составов

Состав (%мас.)	Прототип	1	2	3	4	5	6	7
NH_4ClO_4	90	92	66	43.8	51	30	49.5	69
парафин	10	-	-	-	-	-	-	-
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ ТУ 6-09-2-86	-	8	32	56	-	-	-	-
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 200-76	-	-	-	-	45	70	-	-
KH_2PO_2 ГОСТ 9768-73	-	-	-	-	-	-	50	30
СКФ-32	-	-	2	-	-	-	-	1
Ф-42Л	-	-	-	-	4	-	-	-
СФ-340	-	-	-	0.2	-	-	-	-
коллоксилин	-	-	-	-	-	-	0.5	-
Характеристики:								
1. Критическая плотность энергии лазерного иницирования $N_{кр}$, Дж/см ²	н/д	5.0	1.6	8.5	0.9	2.5	9.5	9.0
2. Чувствительность к удару, %	100	80	90	75	75	70	70	75
3. Скорость детонации, м/с*	3400	5850	6000	5100	5200	4650	4480	4900
4. Критический диаметр детонации, мм*	>15	2.8	2.0	2.5	2.5	3.5	-	3.0
5. Чувствительность к иницирующему импульсу (ЭД-8 без доп. детонатора)	н/д	д	д	д	д	д	д	д
6. Максимальная (теоретическая) плотность составов, кг/м ³	1740	1920	1832	1750	2095	2180	-	-

Примечание: н/д- не детонирует, д- детонирует, *- скорость детонации и критический диаметр детонации смесей определялись при относительной плотности $\rho_{отн.}=0.8$