

Аммиачная селитра является хорошим окислителем, она дает большой объем и исключительно благоприятный состав продуктов разложения, которые не отравляют окружающую среду, и поэтому ее можно использовать во взрывчатых составах, порохах и твердых ракетных топливах. Относительно невысокая температура взрывчатого разложения и низкая чувствительность к механическим воздействиям в сочетании с большой сырьевой базой делают аммиачную селитру самым доступным и дешевым окислителем для ПВВ, используемых в различных отраслях народного хозяйства. Однако взрывчатые составы, твердые топлива и удобрения на основе нитрата аммония обладают недостаточной физико-химической стабильностью, связанной с его полиморфизмом и гигроскопичностью. Литые и прессованные заряды и гранулы на его основе при хранении самопроизвольно разрыхляются и разрушаются, а шнекованные и порошкообразные, наоборот, склонны к слеживанию. По этой причине они имеют небольшие гарантийные сроки хранения. Особо опасным переходом, лежащим в температурном диапазоне эксплуатации изделий ($-60-600^{\circ}\text{C}$), является $\text{III} \leftrightarrow \text{IV}$. Известно несколько способов, позволяющих удалить или снизить отрицательное действие этих явлений: свести до минимума содержание влаги, так как при малом содержании влаги менее 0,1% центры III фазы не образуются и наблюдается метастабильный полиморфный переход $\text{II} \leftrightarrow \text{IV}$ при температуре 510°C , применение добавок, изменяющих характер полиморфных превращений, защита поверхности нитрата аммония от увлажнения, покрывая их гидрофобными веществами, устранить непосредственный контакт за счет опудривания. В различных странах ведутся научные поиски, направленные на улучшение свойств аммиачной селитры и составов на ее основе. Несмотря на некоторые достижения, проблема ее фазовой стабилизации в широком температурном интервале, воспроизводящем условия практического хранения и эксплуатации боеприпасов, остается пока нерешенной. В нашей стране налажен выпуск гранулированного продукта с магнезиальной (MgO) и доломитовой (смесью MgO и CaO) добавками 0,2-0,5%, которые при сплавлении с нитратом аммония образуют нитраты магния и кальция. Эти минеральные добавки вводят против слеживания и они не принимают участия в реакции взрыва. Основной функцией таких добавок является связывание воды. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в безводном состоянии может присоединять до шести молекул воды, образуя кристаллогидрат $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При кристаллизации плава помимо него образуются двойные аммонийно-магневые соли, благодаря которым нитрат аммония с такой добавкой не имеет постоянной гигроскопической точки. Она изменяется в зависимости от поглощенной влаги. Нитрат магния может связывать и свободную влагу в плаве, образуя безводный продукт с хорошими физико-химическими свойствами, так и поглощать влагу из воздуха при повышенной влажности. При влажности 0,8% температура превращения $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ равна $40-420^{\circ}\text{C}$, а при влажности 0,4% температура данного превращения

составляет уже 52-530С, метастабильное превращение II→IV с 0,4% влажности происходит при температуре 48-510С [1]. Поэтому при хранении на складах гранулы такой селитры не будут претерпевать существенных объемных изменений и разрушаться. Нормированное содержание влаги для выполнения этих условий должно быть не более 0,3% [2]. Такую влажность трудно поддерживать при хранении, потому что, как показала практика, аммиачная селитра с добавками имеет повышенную увлажняемость. Наиболее простым способом стабилизации технологических и эксплуатационных характеристик АС является ее сушка [3, 4]. Данные о физических характеристиках АС при влажности менее 0,1% в литературных источниках практически отсутствуют, поэтому большой интерес представляет процесс изучения физических свойств аммиачной селитры при влажности от 0,001% до 0,1%. Из литературных данных известно, что влажность в гигроскопических диэлектриках влияет на его диэлектрические характеристики (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь, удельное сопротивление, проводимость) [5]. Диэлектрический метод позволяет оценивать влагосодержание материалов, форму связи молекул воды в веществе: гидратную воду, адсорбционную воду, эмульгированную воду и свободную воду [6]. Целью этой работы является определение диэлектрических характеристик аммиачной селитры при фиксированных значениях влажности в диапазоне 0,001% до 0,1%. Для этого аммиачную селитру марки Ч и Б высушивали до постоянной массы в термошкафу, при температуре 1030С, потом помещали в емкость и увлажняли в эксикаторе, наполненным водой. Температура воздуха в помещении 23 0С и относительная влажность 35% взвешивание проводили на весах с погрешностью 0,002. Из данных, полученных в ходе проведения эксперимента следует, что средняя скорость увлажнения аммиачной селитры марки Ч составляет 0,0005%/мин, а марки Б 0,0015%/мин, т.е. нитрат аммония марки Б увлажняется быстрее по сравнению с чистой аммиачной селитрой. Известно, что гигроскопичность соли с добавками, имеющими общий ион, увеличивается по сравнению с гигроскопичностью каждого отдельно взятого из них (кроме сплавов или смеси с сульфатом аммония) [7]. Поэтому аммиачная селитра с магнезиальной (MgO) и доломитовой (смесью MgO и CaO) добавками, как показала практика, имеют повышенную увлажняемость, так как примеси нитратов магния, кальция снижают гигроскопическую точку нитрата аммония. Диэлектрические характеристики нитрата аммония в зависимости от влажности определяли на диэлектрическом спектрометре «NOVOCONTROL CONCEPT-80» при частоте 103 Гц. Было установлено, что, во-первых, диэлектрическая спектроскопия хорошо подходит для определения влажности нитрата аммония в диапазоне содержания влаги от 0,001 до 1%. Во-вторых, было подтверждено, что изменение диэлектрических характеристик (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла потерь, удельное сопротивление и проводимость) зависит от изменения содержания влажности.

Изменение диэлектрических проницаемостей чистой аммиачной селитры и нитрата аммония марки Б в зависимости от влажности носит сходный характер. Для марки Ч при 0,001% влаги значение диэлектрической проницаемости 4,07, а для марки Б она равна 4,8. У нитрата аммония марки Ч с влажностью 0,002% диэлектрическая проницаемость составляет 4,62. При 0,012% влаги нитрата аммония марки Ч она составляет 6,7, а при влажности 0,023% аммиачной селитры марки Б – 6,55%. Такое увеличение диэлектрической проницаемости с ростом влажности связано с тем, что влага будет способствовать растворению аммиачной селитры и увеличению диссоциации на ионы. Диэлектрическая проницаемость нитрата аммония различных марок, представленная на рисунке 1, плавно возрастает до 0,2% влажности (11-14), затем имеет более крутой характер и при 0,4% влаги достигает значений 54-60. Тангенс угла потерь α для марок Ч и Б с ростом влажности отличаются незначительно. Так, при 0,001% влажности этот показатель имеет значение 0,009 для марки Ч, и 0,01 для марки Б. При 0,012% влажности – 0,09 (марка Ч), и 0,023% влаги в нитрате аммония марки Б изменяют тангенс угла потерь до 0,05. Эти данные указывают на то, что с ростом влажности тангенс угла потерь увеличивается. Зависимость $\tan \alpha$ от влажности проявляется для гигроскопических диэлектриков. Увеличение влажности приводит у таких материалов к росту активных составляющих абсорбционных токов и токов сквозной проводимости, что приводит к увеличению $\tan \alpha$ и вызывает нагрев. Влага способствует уменьшению удельного сопротивления. По классификации, составленной Богородицким Н.П. и другими [8], сухой нитрат аммония марки Ч можно отнести к диэлектрикам, так как удельное сопротивление $5 \cdot 10^{10}$ Ом*см входит в диапазон 10^8 - 10^{18} Ом*см. А при влажности 0,216 % удельное сопротивление составляет $3 \cdot 10^5$ Ом*см, благодаря которому нитрат аммония можно отнести к полупроводникам с удельным сопротивлением 10^3 - 10^8 Ом*см. Изменение удельного сопротивления аммиачной селитры марки Б при увлажнении имеет сходную картину. Проводимость – это обратная величина от удельного сопротивления, соответственно, с увеличением влажности проводимость увеличивается. При 0,001% влажности проводимость аммиачной селитры марки Ч $1,2 \cdot 10^{-9}$ С/см, а марки Б – $1 \cdot 10^{-9}$ С/см. При 0,012% влажности проводимость нитрата аммония марки Ч составляет $4 \cdot 10^{-9}$ С/см, а проводимость аммиачной селитры марки Б с влажностью 0,054% равна $3,5 \cdot 10^{-9}$ С/см. У нитрата аммония марки Б с влажностью от 0,001 до 0,226% проводимость изменяется незначительно, далее от 0,226% до 0,95% влажности она растет быстрее (рис. 2). Основное количество носителей тока дает влага. Важнее, однако, сильно диссоциирующее действие, оказанное водой на многие электролиты. Электропроводность твердого материала определяется электролитами в растворенной воде, эти электролиты содержатся главным образом в самом материале. При этом характер зависимости удельной электропроводности материала от содержания влаги определяется

распределением влаги в нем, зависящим в свою очередь от пористой структуры материала, от структуры материала и формы пор, их размеров и характера распределения. Полученные данные показали, что диэлектрический метод позволяет измерить изменение влажности аммиачной селитры различных марок в диапазоне от 0,001% до 0,1%. и за довольно небольшое время определить значение конечной влажности в процессе ее сушки. Рис. 1 – Изменение значений диэлектрической проницаемости аммиачной селитры различных марок от влажности Рис. 2 – Изменение нитрата аммония марки Б в зависимости от влажности