

4. S.Vyazovkin. Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids: A view from a historical perspective. *Int. Reviews in Physical Chemistry*, 2000, vol.19, No. 1, 45-60.
5. П. Джейкобс, Ф. Томпкинс. Классификация и теория реакций в твердых телах. Химия твердого состояния. Под редакцией В. Гарнера. Изд. иностранной литературы. М., 1961, стр. 245-282.
6. E.G. Prout, F.C. Tompkins, The Thermal Decomposition of Silver Permanganate. *Trans. Faraday Soc.*, 42, 468-472, 1946
7. З.С.Андрианова, А.И.Вольперт и др. Термографическое исследование кинетики термического разложения динитрата с использованием ЭЦВМ. ФГВ, 1979, т.3, стр. 29-31.
8. З.С.Андрианова Исследование и решение обратных задач макрокинетики неизотермических процессов. Диссертация. Черноголовка, 1980.
9. T. Rieckmann, L. Lichtblau, R. Schirra, S. Volker. Formal kinetics of thermal decomposition of hexanitrostilbene by thermal analysis and multivariate regression. 32th Int. Annual Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 2001, p 13/1-13/13.
10. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь, под редакцией академика Б.П.Жукова. Москва, Янус-К, 1999, стр. 596
11. Г.Б.Манелис, Г.М.Назин, Ю.И.Рубцов, В.А.Струнин Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. Наука, 1996, стр.223

## К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕПЛОТЫ ВЗРЫВЧАТОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ДЕЙСТВИЯ ВЗРЫВА. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ ВВ И ИХ СМЕСИ ДРУГ С ДРУГОМ

*A. Smirnov<sup>1</sup>, Maija Kukla<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ГосНИИмаш имени В.В.Бахирева, Дзержинск, Россия

<sup>2</sup>Университет Мериленда, США,

Рассмотрены методические вопросы определения теплоты взрыва в детонационном калориметре. Определено время реализации теплоты взрыва. Представлены уравнения для расчета теплоты взрыва, скорости и давления детонации, относительной метательной способности индивидуальных ВВ и их смесей друг с другом. Определение времени реализации теплоты взрыва, а также проведенный статистический анализ связи взрывчатых характеристик позволяют обосновать применимость теплоты взрыва для расчета детонационных параметров и характеристик действия взрыва.

### Введение

В течение последних пятидесяти лет найдены и экспериментально подтверждены пути синтеза достаточно широкого набора новых энергоемких соединений из самых различных классов органических веществ. Поиск новых ВВ остается стихийным, несмотря на появление доступных методов расчета, позволяющих осуществлять прогнозирование некоторых свойств ВВ. Оценка перспектив энергоемкого вещества для решения конкретных технических задач предполагает проверку соответствия комплекса физико-химических, термохимических и взрывчатых характеристик набору требований, вытекающих из условий применения. Однако, ввиду того, что отсутствует общепринятая практика совместного анализа набора взрывчатых характеристик, широко принято вместо комплексной оценки использовать какой-либо один параметр взрывчатого превращения. При этом предполагается наличие прямой связи между используемым параметром и остальными характеристиками взрыва. В принципе это правильно, так как все взрывчатые характеристики связаны друг с другом. Однако для оценки свойств следует руководствоваться

характеристиками, которые являются причиной других, а не следствием, в противном случае можно прийти к ложным выводам.

Для сравнительной оценки перспектив ВВ часто используется скорость детонации. Это связано с относительной простотой экспериментального определения этого параметра, соответственно большой базой для сравнения. Кроме того, широко известно простое полуэмпирическое соотношение  $D \sim Q^{1/2}$ , где  $D$  – скорость детонации, а  $Q$  – энергия взрыва, в качестве которой часто рассматривают теплоту взрыва. Отметим, что по вопросу расчета энергии взрыва единого взгляда нет, очевидно, только одно, что полная энергия взрыва, это параметр, определяющий все виды действия взрыва. Мы считаем, что именно теплота взрывчатого превращения, определяемая в калориметре, численно равна максимальной работе взрыва. На доказательство этого положения нацелена настоящая публикация.

Скорость детонации позволяет опосредованно оценивать энергию взрыва  $Q \sim D^2$ . Но это касается только индивидуальных ВВ и их смесей друг с другом. При этом даже для них  $Q = k \cdot D^2$ , где  $k$  – коэффициент пропорциональности, который является функцией химического состава и строения ВВ [1]. Поэтому для сравнительной оценки энергосодержания, а также для расчета видов действия взрыва из экспериментально определяемых характеристик наиболее корректно использовать непосредственно теплоту взрыва.

Существует мнение, что при прогнозировании действия взрыва теплота взрыва может использоваться только для оценки фугасного действия взрыва. В связи с этим были проведены работы [2-4] по исследованию влияния условий калориметрического опыта на определяемый тепловой эффект. Результаты методических исследований [2-4] и проведенный статистический анализ связи взрывчатых характеристик позволяют обосновать применение калориметрической теплоты взрыва совместно с числом молей газообразных продуктов для расчета действия взрыва. В качестве величины для предварительной оценки перспектив новых веществ, в части их работоспособности, мы рекомендуем использовать относительную метательную способность.

## **1. Обоснование использования теплоты взрыва для сравнительных оценок характеристик ВВ**

### **1.1. Экспериментальное определение теплоты взрыва и особенности представления результатов**

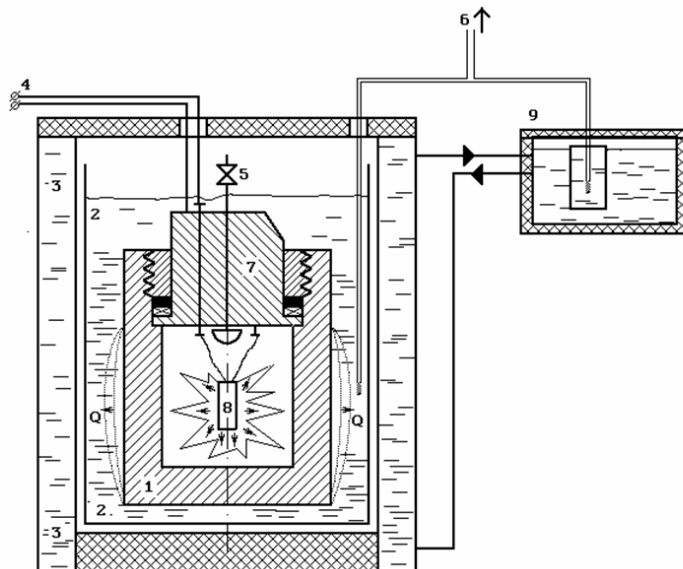
Теплота взрыва экспериментально определяется в детонационном калориметре. Наибольшее число данных по теплоте взрыва для индивидуальных взрывчатых веществ приведено в работах Орнелласа [2,5,6] и Пепекина и сотрудников [3,7]. Имеются принципиальные различия в приборном оформлении методики определения теплоты взрыва, используемой LLNL [2,5,6] и методики ИХФ [3,4,7]. В целом можно констатировать следующие общие положения калориметрического метода определения теплоты взрыва (см. рис.1, 2):

- 1) экспериментальный образец помещается в металлическую оболочку;
- 2) оболочка с зарядом помещается в толстостенную бомбу, которая затем герметизируется, внутренний объем бомбы заполняется инертным газом.
- 3) бомба с зарядом помещается в калориметрический сосуд, где заливается калориметрической жидкостью (водой), в сосуде расположены датчики температуры.
- 4) после достижения теплового равновесия между бомбой и калориметрическим сосудом осуществляется дистанционный подрыв образца.

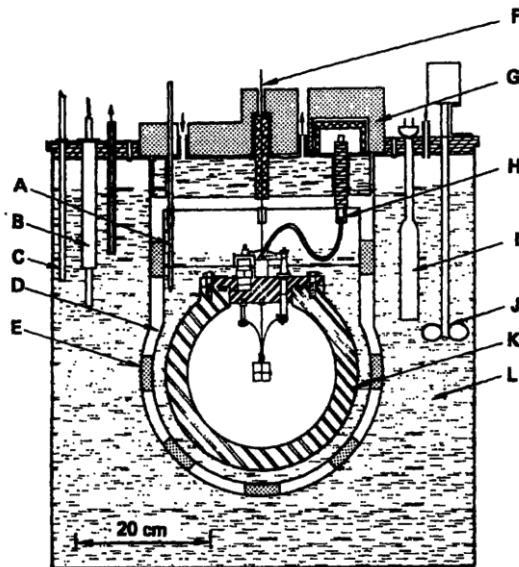
Подъем температуры калориметрической жидкости пропорционален теплоте взрыва, то есть  $Q = \Delta T \cdot W$ , где  $Q$  – теплота взрыва,  $\Delta T$  – подъем температуры жидкости вследствие подрыва образца,  $W$  – водное число калориметра.

Рассмотрим некоторые особенности представления экспериментальных результатов. Температура, при которой заканчивается калориметрический опыт 20...25°C. При этих условиях вода, содержащаяся в продуктах взрыва, в значительной мере конденсируется. При конденсации воды выделяется энергия. Тогда как в условиях совершения работы продуктами взрыва по бризантному, метательному и фугасному видам действия взрыва, температура намного выше 100°C.

Вода в этих условиях находится в газообразном состоянии. Таким образом, теплота взрыва, наблюдаемая в калориметрическом опыте больше энергии, которая может быть использована для совершения работы на величину энергии конденсации воды.  $Q_{obs.} = Q_{real} + 10.5 \cdot n_{H_2O}$ , где  $Q_{obs.}$  – теплота, рассчитанная по подъему температуры калориметрической жидкости.,  $Q_{real}$  – энергия, выделившаяся в условиях совершения работы взрыва, 10.5 ккал/моль– теплота конденсации воды,  $n_{H_2O}$  – удельное количество молей воды в продуктах взрыва.



**Рисунок 1.** Калориметр ИХФ. 1 - толстостенная бомба, 2 - калориметрический объем, 3 - рубашка с постоянной температурой, 4 – вывод контактов детонатора, 5 - газовая линия, 6 - пакет дифференциальных термопар, 7 - крышка бомбы, 8 - оболочка с исследуемым образцом, 9-термостат изотермической рубашки, Q-поток тепла от бомбы в калориметрический сосуд



**Рисунок 2.** Калориметр LLNL. А - кварцевый термометр; В - никелевый термометр сопротивления; С-ртутный стеклянный термометр; D - калориметрическое сосуд с крышкой; E - пенопластовые опорные блоки; F - опорный кабель; G - изоляция из пенополистирола; H - соединительный кабель; I - нагреватель ножевого типа; J - мешалка; K - бомба; L – изотермическая рубашка

Как в постановке эксперимента LLNL, так и по методике ИХФ после эксперимента определяется объем и состав продуктов взрыва, в том числе количество воды в газовой и конденсированной фазе ( $n_{H_2O}$ ). Соответственно перерасчет  $Q_{obs}$  в  $Q_{real}$  не представляет сложности. Однако в работах Орнеласа приводится  $Q_{obs}$ , а в работах Пепекина В.И., Махова М.Н. [3,7] и Смирнова А.С. [4,6] приводится  $Q_{real}$ , равная  $Q_{real} = Q_{obs} - 10.5 \cdot n_{H_2O}$ . При этом,  $Q_{obs}$  может быть использована только для сравнительной оценки взрывчатых веществ, а  $Q_{real}$  может использоваться, как для сравнительной оценки, так и для проведения расчетов действия взрыва. Далее по тексту мы приводим обозначение  $Q_{expl}$  – теплота взрыва, имея в виду  $Q_{real}$ .

## 1.2. Определение влияния характеристик химического состава и строения на теплоту взрывчатого превращения

При статистической обработке экспериментальных данных было установлено, результаты [2,5,6] и [7,8] относятся к общей совокупности данных и расхождения в экспериментальных значениях теплоты взрыва для некоторых ВВ являются статистически незначимыми. Сами расхождения вероятно связаны со степенью чистоты исследованных образцов и методическими особенностями способа регистрации температуры. Общий набор экспериментальных данных включает результаты 139 опытов для 55 ВВ при различных плотностях. Результатом совместной статистической обработки данных [2,5-8] явились регрессионные уравнения связи теплоты взрыва и числа молей газообразных продуктов с химическим составом и строением. Уравнения имеют вид:

теплота взрыва для C,H,N,O-содержащих ВВ:

$$Q_{ex} = Q_{мер} \cdot 4,261 \cdot \rho^{0,291} \cdot c^{0,049} \cdot d^{0,072} \cdot (\Delta H_f^0 + 1000)^{-0,261} \cdot a^{-0,107} \cdot b^{-0,012} + \Delta H_f^0 \quad (\text{ккал/кг})$$

$$s_{abc} = \pm 46,0; \quad s = \pm 3,48\% \quad (1),$$

теплота взрыва для C,H,N,O,F-содержащих ВВ:

$$Q_{ex} = Q_{мер} \cdot 0,59 \cdot \rho^{0,075} \cdot (\Delta H_f^0 + 1000)^{0,018} \cdot a^{-0,063} \cdot c^{0,132} \cdot e^{0,027} + \Delta H_f^0 \quad (\text{ккал/кг})$$

$$s_{abc} = \pm 32,1; \quad s = \pm 2,78\% \quad (2),$$

число молей газообразных продуктов взрыва:

$$N_g = 0,777 \cdot \rho^{-0,153} \cdot V^{0,715} \cdot (\Delta H_f^0 + 1000)^{0,1} \quad (\text{моль/кг})$$

$$s_{abc} = \pm 1,47; \quad s = \pm 4,11\% \quad (3)$$

где  $Q_{мер}$  – максимальное энергосодержание продуктов взрыва ( $Q_{мер} = Q_{max} - \Delta H_f^0$ ),

$Q_{max}$  – максимальная теплота взрыва.  $Q_{max}$  – расчетная константа вещества, вычисляется из условия, что весь кислород, содержащийся в молекуле, расходуется сначала на образование воды, а оставшийся – идет на образование углекислого газа. Для ВВ с условной формулой  $C_a H_b N_c O_d$

$$\text{при } \alpha < 1 \quad Q_{max} = 57.8 \times b + 47 \times (d - 0.5 \times b) + \Delta H_f^0 \quad (4)$$

$$\text{при } \alpha \geq 1 \quad Q_{max} = 57.8 \times b + 94 \times a + \Delta H_f^0 \quad (5),$$

где: a - число атомов углерода (моль/кг), b - число атомов водорода (моль/кг), c - число атомов азота (г-атом/кг), d - число атомов кислорода (моль/кг),  $\rho$  - плотность заряда ( $\text{г/см}^3$ ),  $\alpha$  - коэффициент избытка окислителя ( $\alpha = (d + 0.5 \times e) / (2 \times a + 0.5 \times b)$ ), e - число атомов фтора (моль/кг),  $\rho$  - плотность заряда ( $\text{г/см}^3$ ),  $\Delta H_f^0 + 1000$  – нормированная энтальпия образования (ккал/кг), V – брутто-сумма элементов в 1 кг ВВ (г-атом/кг).

$$V = (a + b + c + d) \times 1000 / (a \times 12 + b \times 1 + c \times 14 + d \times 16) \quad (6).$$

В качестве иллюстрации работы метода представим фрагмент массива экспериментальных данных в сравнении с расчетом для ряда ВВ, широко обсуждаемых в литературе.

**Таблица 1.** Экспериментальная и расчетная теплота взрыва для ряда ВВ

ВВ	Плотность заряда, $\text{г/см}^3$	Энтальпия образования, ккал/кг	Теплота взрыва (вода пар), ккал/кг		Ошибка расчёта, %
			Измеренная	Расчётная	
тротил	1,000	-63,0	860	840	-2,38
	1,600	-63,0	1030	990	-3,89

Продолжение таблицы 1

ВВ	Плотность заряда, г/см <sup>3</sup>	Энтальпия образования, ккал/кг	Теплота взрыва (вода пар), ккал/кг		Ошибка расчёта, %
			Измерен- ная	Расчёт- ная	
тетрил	0,980	27,0	960	976	1,69
	1,690	27,0	1160	1164	0,34
тэн	1,700	-398,0	1350	1372	1,60
	1,765	-398,0	1422	1391	-2,16
гексоген	1,100	66,0	1190	1215	2,12
	1,700	66,0	1290	1298	0,64
октоген	1,300	60,0	1210	1256	3,82
	1,800	60,0	1300	1301	0,08
динитропиперазин	1,593	-77,0	1036	1024	-1,17
тетранитроминодекалин	1,590	98,0	1180	1186	0,55
этилендинитрамин	1,700	-169,0	1100	1133	2,98
этилендиаминдинитрат	1,550	-839,0	890	931	4,66
бис(тринитроэтил) этилендинитрамин	0,800	3,0	1480	1440	-2,69
бис(тринитроэтил) нитрамин	1,600	-17,0	1250	1250	0,03
бистринитроэтилкарбамид	1,860	-189,0	1378	1370	-0,56
бистринитроэтилфомаль	1,720	-249,0	1480	1471	-0,57
кетогексоген	1,587	-44,0	1325	1256	-5,21
тетранитрогликольурил	1,510	379,0	1200	1218	1,51
дигидразиниевая соль метиленадинитрамина	1,690	-62,0	1080	1081	0,05
динитроэтан	1,364	-297,0	1160	1144	-1,40
динитродиаминоэтан	1,810	-209,0	1090	1064	-2,36
нитроглицерин	1,593	-392,0	1472	1487	1,01
динитратэтиленагликоля	1,492	-382,0	1578	1615	2,36
динитробензол	1,550	-37,0	870	885	1,69
тринитробензол	1,660	-42,0	1100	1071	-2,62
гексанитробензол	1,640	157,0	1620	1651	1,90
тринитрофенол	1,700	-226,0	1010	1054	4,34
метилтринитрофенол	1,580	-248,0	912	942	3,25
тринитроанилин	1,720	-78,0	1019	1023	0,40
диаминотринитробензол	1,500	-120,0	930	915	-1,60
триаминотринитробензол	1,854	-154,0	949	922	-2,83
фтортринитробензол	1,83	-212,0	1095	1062	-3,04
дифтортринитробензол	1,85	301,1	1071	1105	3,19
трифтортринитробензол	1,80	-466,0	914	895	-2,11
динитронафталин	1,500	51,0	713	728	2,08
бистринитрофениламин	1,700	-25,0	1080	1054	-2,41
гексанитродиаминобифенил	1,790	-8,0	1077	1088	1,00
гексаэитростильбен	1,655	42,0	1090	1058	-2,92
октанитротерфенил	1,490	38,0	1039	1035	-0,36
динитробензофуроксан	1,690	203,0	1160	1216	4,84
аминодинитробензофуроксан	1,730	133,0	1110	1131	1,93

Продолжение таблицы 1

ВВ	Плотность заряда, г/см <sup>3</sup>	Энтальпия образования, ккал/кг	Теплота взрыва (вода пар), ккал/кг		Ошибка расчёта, %
			Измерен- ная	Расчёт- ная	
диаминодинитробензофуруксан	1,260	116,0	905	885	-2,20
аминонитробензофуруксан	1,730	318,0	1169	1234	5,52
бензотрифуроксан	0,950	551,0	1160	1162	0,21
дифуразанопиперазин	1,980	562,0	1038	1048	1,00
нитротриазолон	1,940	-206,0	899	912	1,49
			Измерен- ная	Расчёт- ная	
динитротриазолатаммония	1,670	-40,0	1045	1029	-1,57
нитраттриаминогуанидина	1,570	-72,0	944	943	-0,03
нитритаммония	1,690	-957,0	847	848	0,12

## 2. Экспериментальное определение методически корректных условий определения теплоты взрыва

Длительность опыта по определению теплоты взрыва связана со свойствами калориметра и спецификой процесса теплообмена между продуктами взрыва, осколками оболочки и бомбы, а затем между бомбой и калориметрической жидкостью. Стандартно, с учетом ожидания установления стационарности теплообмена перед подрывом и по окончании нагрева жидкости после подрыва, длительность достигает 50...80 минут. Большая длительность калориметрического опыта, вероятно, является причиной сформировавшегося мнения, что при прогнозировании действия взрыва теплота взрыва может использоваться только для видов работ с большим временами отбора энергии, а именно для фугасного действия взрыва. Поэтому Смирновым А.С. и сотрудниками [2] проведены экспериментальные работы по определению времени завершения химических процессов, определяющих энергосодержание продуктов взрыва, то есть по определению *времени реализации* калориметрической теплоты взрыва.

Рассмотрим известную в литературе зависимость  $Q_{\text{взрыва}}$  от коэффициента нагрузки  $\eta$  [2-4]:

$$\eta = m_{\text{об}} / m_{\text{ВВ}} \quad (7)$$

где  $m_{\text{ВВ}}$  — масса взрывчатого вещества;  $m_{\text{об}}$  — масса оболочки, в которую оно помещено.

Зависимость имеет насыщающийся характер: то есть при увеличении  $\eta$  значение  $Q_{\text{взрыва}}$  возрастает, и после достижения  $\eta$  некоторого критического значения  $Q_{\text{взрыва}}$  становится постоянной (рис.3).

Ключ к пониманию химизма явления содержится в работах Камлета [9 и др.], где предложено понятие о «буферных равновесиях»:



Эти реакции определяют объем и энергосодержание продуктов взрыва. Смещение равновесия вправо вызывает уменьшение энергосодержания и увеличение объема. Важно отметить, что это гетерогенные реакции газов с конденсированным углеродом.

Начальному моменту расширения продуктов взрыва соответствуют максимальные температура и давление, и минимальный объем, что определяет преобладание в продуктах взрыва трехатомных газов. Как видно из уравнений 8,9, реакции углерода с трехатомными газами идут с поглощением энергии. Расширение продуктов детонации приводит к падению их температуры и давления. При этом равновесие реакций 8,9 смещается к двухатомным газам, и энергосодержание продуктов взрыва уменьшается. Из этого следует:

1. если коэффициент нагрузки меньше критического ( $\eta < \eta_{\text{кр}}$ ), то газообразные продукты детонации не успевают остыть за счет совершения работы по метанию оболочки и собственному расширению. Частицы конденсированного углерода остались «горячими». После прорыва

оболочки «массивные», медленно остывающие частицы углерода продолжают реагировать с быстро остывающими трехатомными газами. «Буферные равновесия» смещается далеко вправо, тем дальше, чем меньше  $\eta$ . Соответственно экспериментально регистрируемая теплота взрыва уменьшается.

2. Если же  $\eta > \eta_{кр}$ , то на момент прорыва оболочки температуры продуктов детонации, а значит, и углерода оказываются ниже критической и после прорыва оболочки вторичные реакции не идут.

**Таким образом, определение калориметрической теплоты взрыва для образцов ВВ в оболочках с коэффициентом нагрузки ниже критического методически не корректно.**

Из литературы известна зависимость измеряемой теплоты взрыва от  $\eta$  для пентаэритрита тетранитрата [2]. Мы ставили своей целью определить такую зависимость для ряда ВВ с сильно отличающимися характеристиками химического состава и строения. Нами были выбраны вещества в большом интервале изменения характеристик химического состава и строения: тринитротолуол, триаминтринитробензол, N, N-динитропиперазин, гексоген, тетрил, бензотрифуроксан и биснитрофуразанилфуроксан. Для этих ВВ основные характеристики химического состава и физико-химические характеристики изменялись в следующих интервалах: кислородный коэффициент  $\alpha$  - 0,333 ... 0,667, содержание углерода С - 13,51 ... 30,82 моль/кг, плотность монокристалла  $\rho_{мк}$  - 1,63 ... 1,93 г/см<sup>3</sup>, энтальпия образования  $\Delta H^0_f$  - 655,6 ... 2067 кДж/кг.

Каждое вещество испытывали в шести латунных цилиндрических оболочках, соответствующих различным коэффициентам нагрузки. Толщина стенки оболочек изменялась от 0,5 до 3 мм с шагом 0,5 мм, а толщина дна была постоянной и равнялась 7 мм. Для оценки влияния сходящихся ударных волн бомба в параллельных опытах заполнялась различными нереагирующими газами – Ar, He, N<sub>2</sub>, а также подрывы проводили в вакууме при остаточном давлении ~ 125...250 Па. Кроме того, для каждого ВВ проведены опыты в «неразрушаемых» оболочках (стальные оболочки с толщиной стенки 3 сантиметра). Толщина дна «неразрушаемых» оболочек также равнялась 3 см, сверху образец накрывался стальной крышкой высотой 3 см с отверстием под детонатор. Коэффициент нагрузки для таких оболочек >40.

Ввиду того, что толщина дна сильно отличалась от толщины боковой стенки (кроме опытов с «неразрушаемыми» оболочками), а высота образцов ВВ не была постоянной, коэффициент нагрузки определяли экспериментально. После опыта осколки латунной оболочки извлекали из бомбы, очищали от конденсированной фазы продуктов взрыва и классифицировали на три группы: крупные осколки верхней части оболочки и крышки, мелкие осколки средней части оболочки, крупные осколки дна.

После классификации определяли массу второй группы осколков и коэффициент нагрузки, как отношение этой массы к массе образца ВВ. Для исследованных веществ  $\eta_{кр}$  равен для тринитротолуола - 1,35; триаминтринитробензола - 1,00; N, N-динитропиперазина - 1,42; гексогена - 1,5; тетрила - 1,44, бензотрифуроксана - 1,48; биснитрофазанилфуроксана - 1,49. Все результаты по  $\eta_{кр}$  для каждого ВВ идентичны вне зависимости от того в газовых средах (Ar, He, N<sub>2</sub>) или в вакууме проводился эксперимент. Это снимает вопрос о влиянии сходящихся ударных волн [2] на смещение равновесия в калориметрическом опыте путем вторичного разогрева продуктов взрыва.

Подъем температуры в бомбовом калориметре определяется двумя основными видами воздействия: 1 - непосредственный нагрев бомбы при контакте с горячими продуктами взрыва, 2 - переход кинетической энергии фрагментов оболочки в тепловую при их встрече со стенкой бомбы. При изменении коэффициента нагрузки изменяется и соотношение между количествами энергий 1 и 2 видов воздействий. Однако, от  $\eta_{кр}$ , и, вплоть до коэффициентов нагрузки >40 наблюдаемая величина теплоты взрыва находится на постоянном уровне с точностью до 50-70 ккал/кг.

Можно констатировать, что энергия, затрачиваемая на деформацию и дефрагментацию оболочки незначительна по сравнению с общим энергосодержанием продуктов взрыва. Определяемая в калориметрическом опыте теплота взрыва численно равна максимально возможной работе продуктов взрыва.

### 3. Экспериментальное определение времени реализации теплоты взрыва

После проведения калориметрических опытов по определению  $\eta_{кр}$  были проведены эксперименты по определению времени разрушения оболочек, соответствующих  $\eta_{кр}$ .

Время прорыва оболочки с  $\eta_{кр}$  соответствует времени завершения вторичных реакций в продуктах взрыва за счет их охлаждения при совершении ими работы по метанию оболочки. Фактически это время является временем реализации теплоты взрыва.

Процес ускорения оболочки вплоть до ее разрушения регистрировался параллельно методами покадровой и «щелевой» съемки. Покадровую съемку проводили при частоте съемки  $550 \cdot 10^3$  кадр/сек с использованием всесторонней взрывной подсветки. Фоторегистрация процесса через щель проводилась в проходящем свете в сечении оболочки, отстоящей от точки инициирования на три диаметра заряда.

Для фоторегистрации каждое вещество помещали в оболочку, с толщиной стенки, соответствующей критическому коэффициенту нагрузки. Время полного разрушения оболочки, определенное покадровой съемкой, совпало для всех веществ и оказалось равным 12.6 мкс с точностью до кадра. С помощью щелевой съемки установлено, что в узком сечении процесс разрушения оболочки протекает за 5...6 мкс. Время считалось от начала расширения оболочки до прорыва продуктов взрыва через стенки.

Таким образом, экспериментально показано, что теплота взрыва, определяемая в калориметре, реализуется в продуктах взрыва за 5...6 мкс. Соответственно теплота взрыва, определенная в калориметре, может быть использована для расчетов видов действия взрыва, время отбора энергии в которых более 6 мкс.

В соответствии с реакциями «буферного» равновесия (ур.8,9) увеличение объема продуктов сопровождается уменьшением их энергосодержания. В работе [9] предположено, что началу расширения продуктов детонации соответствует  $Q_{max}$ .

Для  $Q_{max}$  соответствует минимальное число молей газовых продуктов  $N_{min}$ .

Как следует из вышесказанного изменения теплоты взрыва и числа молей продуктов взрыва компенсируют друг-друга, то есть большей теплоте соответствует меньший объем и наоборот... (в этом заключается суть понятия «буферных» равновесий). Учитывая это обстоятельство, теплота взрыва, определяемая в калориметре, и максимальная теплота взрыва ( $Q_{max}$ ) совместно с соответствующими числами молей газообразных продуктов были использованы нами для создания расчетных схем оценки широкого ряда взрывчатых характеристик. Как это будет показано ниже.

#### 4.1. Анализ влияния характеристик химического состава и строения, теплоты взрыва и числа молей газовых продуктов на скорость и давление детонации

Для рассмотрения зависимости скорости детонации от факторов, характеризующих состав и структуру ВВ, был сформирован массив экспериментальных данных [1]. Он включал данные для ~160 индивидуальных и смесевых ВВ. Интервалы варьирования основных факторов: плотность заряда  $\rho \in [0,4; 2,01]$  (г/см<sup>3</sup>), коэффициент избытка окислителя  $\alpha \in [0,27; 4,00]$ , энтальпия образования  $\Delta H^0 \in [-2636; 3364]$  (кДж/кг); содержание элементов: (% по массе)  $C \in [0; 45,7]$ ,  $H \in [0; 4,9]$ ,  $N \in [11,0; 55,1]$ ,  $O \in [25,0; 63,5]$ ,  $Cl \in [0; 33,6]$ ,  $F \in [0; 23,9]$ ,  $S \in [0; 15,7]$ . Интервал варьирования скорости детонации:  $D_p \in [3,0; 9,9]$  (км/с). В массив вошли данные из известных монографий и оригинальных работ, а также собственные данные. После проверки ряда статистических гипотез было найдено, что значимыми являются пять факторов: плотность заряда, количество молей азота в брутто-формуле, коэффициент избытка окислителя, теплота взрыва и число молей газообразных продуктов. Было получено интерполяционное уравнение (10):

$$D_p = 0,481 \cdot \rho^{0,607} \cdot c^{0,089} \cdot \alpha^{0,066} \cdot Q_{cal}^{0,221} \cdot N_g^{0,19}, \text{ [km/s]} \quad (10),$$

где  $D_p$  - скорость детонации при плотности заряда,  $\rho$  - плотность заряда [г / см<sup>3</sup>],  $c$  - число атомов азота [моль / кг],  $\alpha$  - коэффициент избытка окислителя,  $Q_{cal}$  - калориметрическая теплота взрыва [ккал / кг],  $N_g$  - количество молей газообразных продуктов взрыва [моль / кг],



Для полученного уравнения коэффициент множественной корреляции  $R=0,997$ ; средняя квадратическая ошибка  $s=\pm 0,087$  км/с ( $\pm 1,14\%$ ).

Проверка распределения ошибок показала, что оно является нормальным.

Наряду со скоростью было рассмотрено и давление детонации.

Для поиска интерполяционной зависимости связи с факторами состава и строения нами был сформирован массив из литературных и собственных данных, включающий 200 строк для 115 веществ как индивидуальных, так и смесевых.

Интервалы варьирования для включённых в массив факторов составляли: плотность заряда  $\rho \in [0,4; 2,01]$  (г/см<sup>3</sup>), коэффициент избытка окислителя  $\alpha \in [0,3; 1,50]$ , энтальпия образования  $\Delta H^0 \in [-3765; 3765]$  (кДж/кг); содержание элементов: (% по массе)  $C \in [0; 38,6]$ ,  $H \in [0; 5,3]$ ,  $N \in [14,6; 68,0]$ ; теплота взрыва (максимальная); давление детонации  $P \in [1,2; 44,7]$  (ГПа). В результате удаления при обработке недостоверных данных итоговый массив составило 167 строк и при отборе значимых факторов получено уравнение (11):

$$P = 1,463 \cdot 10^{-2} \cdot \rho^{2,022} \cdot a^{-0,0111} \cdot b^{0,00536} \cdot c^{0,149} \cdot Q_{\max}^{0,589} \cdot N_m^{0,260}, \text{ ГПа} \quad (11),$$

где:  $b$  – количество молей водорода в кг ВВ, моль/кг,  $a$  – количество молей углерода в кг ВВ, моль/кг, остальные обозначения см. уравнение (10)

Коэффициент корреляции  $R=0,997$ , средняя квадратическая ошибка  $\pm 0,91$  ГПа ( $\pm 4,36\%$ ). Распределение ошибок является нормальным.

В работе [1] таблицами № 2-4 проиллюстрировано хорошее согласование экспериментальных данных по скорости и давлению детонации с расчетами, полученными по уравнениям 10,11.

Таким образом, показано, что скорость и давление детонации связаны со сходными факторами. Уравнения 10,11 получены статистической обработкой двух независимых наборов данных, при этом соотношение степеней в уравнениях хорошо согласуется с известным соотношением:

$$P = \rho \cdot D^2 / (n+1) \quad (12),$$

где  $n$  – показатель политропы.

Как для скорости, так и для давления детонации разработаны уравнения расчета с использованием или калориметрической, или максимальной теплоты взрыва с соответствующими числами молей газовых продуктов. Эти подходы имеют примерно одинаковые погрешности расчета. Однако практика расчета скорости и давления детонации для смесей взрывчатых веществ с металлами и неорганическими окислителями показала, что для скорости детонации более точные оценки смесей достигаются при использовании формулы с калориметрической теплотой, а для давления при использовании формулы с максимальной теплотой взрыва. Поэтому для унификации оценки индивидуальных ВВ и смесей мы предлагаем пользоваться уравнениями 10,11.

#### 4.2. Анализ влияния характеристик химического состава и строения, теплоты взрыва и числа молей газовых продуктов на относительную метательную способность

Для последовательного рассмотрения влияния параметров химического состава было собрано несколько массивов экспериментальных данных [10]. После нескольких итераций установлено, что наиболее значимыми факторами являются плотность заряда, теплота взрыва (калориметрическая), число молей продуктов взрыва газа и коэффициент нагрузки  $\beta_{\text{exp}}$ . Получено интерполяционное уравнение (7), связывающее скорость метания оболочки с указанными коэффициентами:

$$V = 10,6 \cdot \rho^{0,418} \cdot Q_k^{0,458} \cdot N_g^{0,245} \cdot \beta_{\text{exp}}^{0,310} \cdot \Delta r^{0,1}; \text{ м/с} \quad (12),$$

где:  $V$  - скорость движения оболочки на расстоянии  $\Delta r$ , м / с;  $\rho$  - плотность заряда, г/см<sup>3</sup>;  $Q_k$  - теплота взрыва (калориметрическая), кДж/кг; [15], ( $\beta_{\text{exp}} = m_{\text{exp}} / m_{\text{met}}$ ),  $\Delta r = R - R_0$ , мм ( $R, R_0$  - текущий и начальные радиусы расширяющейся трубки).

Уравнение (12) получено для массива, содержащего более 360 экспериментальных результатов для 116 взрывчатых веществ и взрывчатых составов, диапазоны  $\Delta r = 4 \div 32$  мм,  $\beta_{\text{exp}} = 0,28$

$\div 2,02$ ,  $Q_k = 3560 \div 7110$  кДж/кг, коэффициент множественной корреляции  $R = 0,986$ , средняя квадратичная ошибка  $\Delta = \pm 57$  м/с (4%).

**Таблица 2.** Экспериментальные и расчетные данные скоростей метания осесимметричных оболочек продуктами скользящей детонации

ВВ	$Q_k$ , ккал/кг	$N_g$ , моль/кг	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\beta$	$\Delta r$ , мм	V, м/с		ошибка	
						Эксп.	Расч.	м/с	%
октоген	5586	36.7	1.894	0.47	5	1630	1628	-2	-0.1
	5586	36.7	1.894	0.47	15	1840	1818	-22	-1.2
	5586	36.7	1.894	0.47	32	1930	1961	31	1.6
тэн	5402	35.9	1.266	0.31	20	1390	1367	-23	-1.7
	6134	34.1	1.773	0.44	5	1567	1592	25	1.6
	5996	34.4	1.670	1.76	20	2769	2720	-49	-1.8
	5996	34.4	1.670	1.83	20	2769	2753	-16	-0.6
триаминотринитробензол	3807	35.6	1.800	0.45	6	1290	1330	40	3.1
	3807	35.6	1.800	0.45	20	1470	1501	31	2.1
нитротриазолон	3828	32.9	1.852	0.46	6	1330	1336	6	0.5
	3828	32.9	1.852	0.46	19	1470	1500	30	2.0
	3828	32.9	1.852	0.46	30	1520	1570	50	3.3
гексоген/тротил 50/50	4736	37.0	1.630	0.40	20	1320	1335	15	1.1
	4711	37.0	1.600	0.97	20	1975	2024	49	2.5
	4711	37.0	1.600	1.88	20	2401	2486	85	3.5
	4711	37.0	1.600	2.60	20	2708	2748	40	1.5
тротил/динитрогликольурил 43/57	3987	34.3	1.758	0.44	6	1290	1324	34	2.6
	3987	34.3	1.758	0.44	19	1460	1486	26	1.8
	3987	34.3	1.758	0.44	30	1510	1555	45	3.0
гексоген/ нитратаммония 40/60	4828	36.2	1.720	0.43	5	1325	1414	89	6.7
	4828	36.2	1.720	0.43	19	1534	1616	82	5.4
ТНТ/гексоген/ нитратаммония 40/20/40	4883	37.0	1.572	0.39	5	1317	1339	22	1.7
	4883	37.0	1.572	0.39	19	1468	1531	63	4.3
гидразин/ нитрат гидразина 21/79	4674	45.5	1.421	0.35	6	1360	1306	-54	-3.9
	4674	45.5	1.421	0.35	19	1540	1466	-74	-4.8
	4678	45.5	1.421	0.35	30	1600	1534	-66	-4.1
октоген/перхлорат аммония 77/23	5573	32.7	1.988	0.49	5	1570	1638	68	4.4
	5573	32.7	1.988	0.49	15	1810	1829	19	1.0
	5573	32.7	1.988	0.49	26	1900	1932	32	1.7

В таблице 2 приведены экспериментальные и расчетные значения скоростей метания оболочки для некоторых взрывчатых веществ, в том числе данные для алюминиевых оболочек (тэн:  $\beta = 1,76, 1,83$  и гексоген/тротил (50/50):  $\beta = 0,97, 1,88, 2,60$ ). Соответственно, при выводе формулы (12) рассмотрены экспериментальные данные с трубками различной толщины.

Отметим, что  $\beta_{\text{exp}}$  вычислялся как соотношение массы ВВ и массы трубки, находящейся в непосредственном контакте с ним. В общем случае  $\eta = 1 / \beta_{\text{exp}}$ . Однако мы определяли  $\eta$  экспериментально, собрав и разделив по группам осколки оболочки после калориметрического опыта. Такой подход более корректный, но для экспериментов по определению скорости оболочки он практически невозможен. Констатируем, что в нашем случае  $\eta \sim 1 / \beta_{\text{exp}}$ . Анализ данных таблицы

2 показывает, что даже для экспериментов с алюминиевой оболочкой при  $\eta \sim 0.38...0.56$  (то есть  $\eta < \eta_{кр}$ ) наблюдается хорошее согласование эксперимента и расчета.

## 5. Выводы

Проведена совместная статистическая обработка экспериментальных данных по теплотам взрыва индивидуальных ВВ и их смесей друг с другом, полученных по методикам LLNL (США) и ИХФ РАН (Россия). Показано, что эти данные принадлежат единой совокупности и расхождения в экспериментальных значениях теплоты взрыва для некоторых ВВ являются статистически незначимыми.

Проведены методические опыты по определению влияния коэффициента нагрузки на экспериментально определяемую теплоту взрыва. Экспериментально показано, что снижение значения теплоты взрыва для «легких» оболочек связано с реакцией трехатомных газов с конденсированным углеродом по реакциям «буферных равновесий».

Экспериментально определено время реализации калориметрической теплоты взрыва для ряда ВВ. Оно составляет 5-6 микросекунд.

Для скорости, давления детонации и относительной метательной способности проведен анализ влияния характеристик химического состава и строения, теплоты взрыва и числа молей газовых продуктов. Показано, что ведущими факторами являются плотность заряда, теплота взрыва и количество молей газообразных продуктов. Содержание элементов только уточняет зависимость, так как их соотношение в существенной степени учтено через теплоту и количество молей газообразных продуктов взрыва.

Взаимозаменяемость в расчетах калориметрической теплоты взрыва с максимальной теплотой взрыва совместно с соответствующими количествами молей газовых продуктов объясняется свойством «буферных равновесий».

## Список литературы

1. A. Smirnov, S. Smirnov, V. Balalaev, T. Pivina, Calculation of Detonation Velocity and Pressure of Individual and Composite Explosives, In Proc. of the 17-th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials. Pardubice. Czech Republic. 24-37. 2014
2. Ornellas D.L., Carpenter J.H., Gunn S.R. Calorimeter for Scientific Research // Rev. Sci. Instrum. 1966. № 11. P.92-99.
3. Махов М. Н., Пепекин В. И. К вопросу о калориметрическом определении теплоты взрывчатого разложения ВВ Ц Хим. физ. процессов горения и взрыва. Детонация: Материалы 9-го Всесоюз. симп. по горению и взрыву. Суздаль, 1989. — Черноголовка. 1989. — С. 23.
4. Смирнов А.С., Шкалябин И.О., Колганов Е.В. Определение времени реализации калориметрической теплоты ВВ, содержащих С,Н,Н,О// ФГВ. 1992.т.28. № 5, С.61-65.
5. Ornellas D.L. The Heat and Products of Detonation // J.Phys.Chem. 1968. № 72. P.2390-2398.
6. Ornellas D.L. The Heat and Products of Detonation in a Calorimeter of C,N,O, H,N,O, C,H,N,F, C,H,N,O & C,H,N,O,Si Explosives // Combustion & Flame. -1974. № 23. -P.37-48.
7. Пепекин В. И., Махов М. Н., Лебедев Ю. А. Теплота взрывчатого разложения индивидуальных ВВ I Докл. АН СССР. — 1977. — 232, № 4. — С. 852.
8. Воронько О.В., Смирнов А.С., Терентьев А.Б., Меркин А.А., Комаров А.А. Теплота взрывчатого превращения низкочувствительных ВВ и их смесей с мощными ВВ// Горение и взрыв: сб., под общ.ред. С.М.Фролова, М: Торус пресс TORUS PRESS, 2013, 6 С.288-292.
9. Kamlet M.J., Short J.M., Finger M. et al. The Chemistry of Detonation VIII. Energetic Relationships on Detonation Isentrope // Combustion & Flame. 1983. v.51. №3. P.325 – 338.
10. A. Smirnov, A. Morozov, T. Pivina, Experimental Determination and Calculation Estimation for Throwing-Action of HE, In Proc. of the 19-th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials. Pardubice. Czech Republic. 42-55. 2016