

# **Экспресс-метод оценки параметров детонации реакционных материалов (систем «окислитель — горючее»)**

**В. Н. Лашков, А. А. Селезнев**

*Приведены полуэмпирические расчеты параметров детонации для нескольких видов смесевых взрывчатых веществ (смесей твердых порошков окислитель/горючее, пиротехнических составов), основанные на известных физико-химических и термодинамических свойствах компонентов. Расчеты базируются на аналогии существующих зависимостей детонационных параметров известных бризантных взрывчатых веществ от следующих свойств исходных молекул вещества и продуктов взрыва: общего количества атомов в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции; количества атомов газа в продуктах реакции; числа молей продуктов реакции; суммарного объема продуктов реакции; суммы объемов твердых молей в продуктах детонации; суммы объемов газовых молей; теплоты реакции взрыва. Представленная в работе методика расчета позволяет получить экспресс-оценку детонационных параметров смесевых взрывчатых веществ и может оказаться полезной для взрывных технологий. Для верификации метода оценки параметров детонации использовались данные по детонации промышленных взрывчатых веществ (смесей аммиачной селитры с органикой или порошком алюминия).*

## ***Введение***

В работе [1] представлен оригинальный подход к поиску и обоснованию детонационных свойств гетерогенных (смесевых) систем, перспективных с точки зрения получения детонационных алмазов. Интерес к детонационным алмазам со стороны техники и промышленности давно пропал, однако в работе оказалось много материала, полезного, на наш взгляд, как специалистам по взрывчатым веществам (ВВ), так и, в первую очередь, разработчикам пиротехнических систем (ПТС).

Тираж работы [1] – всего 50 экземпляров, но не это является главным препятствием к ее использованию при разработке и прогнозировании взрывчатых характеристик ПТС. Материал в [1] изложен на основе общих предпосылок и примеров расчетов для конкретных составов с уклоном на получение детонационных алмазов, поэтому была очевидна необходимость формализации методики и расчетов применительно к реакционным материалам, что мы и попытались сделать.

Первая часть работы [1] никак не связана с названием и появилась в связи с возможностью представления такого простого подхода к оценке параметров детонации ВВ (даже уравнения состояния). В этой части работы даже нет ссылки на основные зависимости скорости детонации и детонационного давления от энергетических (тепловых) и термодинамических свойств ВВ. Приведен расчет на основе размерностей, при этом для 11 типов ВВ получены эмпирические коэффициенты, связывающие параметры детонации с тепловыми параметрами ВВ: для детонации  $K_{d_{cp}} = 3,52$  (СКО = 5 %) (исключение – нитрогуанидин, отклонение больше 5 % СКО для давления в точке Чепмена – Жуге).  $K_{p_{cp}} = 3,30$  (СКО = 7,2 %) для 9 ВВ, у которых давление было измерено.

Вторая часть работы [1] посвящена поиску возможности создания такой детонирующей смеси окислитель/горючее, в которой углерод был бы представлен в виде тетрагонально связанных атомов, как в метане или алмазе. При этом характеристики детонации выбранных пиротехнических систем рассчитывались с использованием эмпирических зависимостей, полученных в первой части работы для некоторых мощных бризантных ВВ.

В данной работе авторами получены соответствующие эмпирические зависимости для расширенного набора ВВ. Корреляционные соотношения рассчитывались на основе следующего подхода.

1. По экспериментальному значению скорости детонации рассчитывалась удельная теплота взрыва, по известной плотности заряда вычислялась объемная теплота взрыва, которая связывалась с детонационным давлением  $P$ . Из классического соотношения  $P = \rho_0 DU$  определялось  $D/U$ -соотношение и степень ударно-волнового сжатия вещества (динамическая сжимаемость):

$$\sigma = D/(D - U).$$

2. Температура продуктов детонации в точке Чепмена – Жуге связывалась с теплотой взрыва и суммарной атомной теплоемкостью продуктов взрыва. Очевидно, что это грубое приближение, однако для расчетов параметров горения и детонации ПТС, которые на основе подходов [1] будут представлены ниже, это приближение полезно, так как позволяет оценить температуру продуктов реакции при достаточно быстром горении, когда процесс горения близок к адиабатическому, а вещество продуктов реакции атомизировано.

3. В работе [1] приведены параметры, имеющие ясный физический смысл, но в технических оценках свойств ВВ и ПТС эти параметры используются редко, в частности объем моля ВВ, сумма объемов атомов, из которых состоит молекула ВВ, отношение этой суммы объемов к начальному объему молекулы ВВ, т. е. степень уплотнения атомов. При значении последнего отношения больше единицы повышение давления способствует образованию ВВ, т. е. виртуальная реакция образования ВВ из элементов является барофильной: внешнее давление способствует образованию молекулы ВВ из элементов. Разумеется, большинство известных ВВ получают не из элементов, а из

промежуточных веществ, причем в несколько стадий. Однако для некоторых ПТС виртуальность реакции пропадает, например для систем «гидрид переходного металла – бор».

Следует отметить, что термины «объем молекулы или атома» в работе [1] принимаются в соответствии с определением «природа выделяет данной молекуле или атому данный объем в данных физических условиях». В частности, при фазовых переходах эти объемы могут измениться, пример – октоген.

Как уже было отмечено, приведенные полуэмпирические соотношения для расчета параметров детонации новых ВВ мало актуальны, поскольку для расчета параметров детонации ВВ несколькими научными коллективами наработан более строгий подход. Для ПТС информация и методика расчета [1] позволяют получить экспресс-оценку их детонационных параметров и могут оказаться полезны, поскольку известные термодинамические коды не предназначены для расчета параметров детонации ПТС.

Информации для ПТС по оценке детонационных параметров (по аналогии с бризантными ВВ) в доступной литературе нами не обнаружено, поэтому, применив подход [1] и полученные в данной работе эмпирические коэффициенты для ВВ к ПТС, а также доступную информацию из работ [2–5], мы формализовали методику и провели соответствующие расчеты. Для проведения расчетов использовались следующие исходные данные:

- $n$  – общее количество атомов в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции;
- $n_1$  – количество атомов газа в продуктах реакции;
- $n_2$  – число молей продуктов реакции;
- $n_3$  – суммарный объем продуктов реакции;
- $n_4$  – сумма объемов твердых компонент в продуктах реакции;
- $n_5$  – сумма объемов газовых компонент в продуктах реакции;
- $q$  – теплота реакции.

Значения параметров детонации определяются корреляционными соотношениями, полученными в работе [1]:

- температура продуктов детонации в точке Чепмена – Жуге

$$T = 300 + \frac{q}{25n},$$

- скорость детонации

$$D = 3,52 \cdot \sqrt{\frac{qn_1}{nn_2}},$$

- давление в точке Чепмена – Жуге

$$P = 3,3 \cdot \frac{qn_1}{n(n_3 - n_4)},$$

– степень уплотнения газовых молекул

$$\sigma = \frac{n_1}{n_3 - n_4} .$$

Один из известных ПТС, являющийся одновременно промышленным взрывчатым веществом, – это смесь аммиачной селитры с органикой или порошком алюминия. Имеются экспериментальные данные по скорости детонации некоторых составов этого типа, в частности аммонала с содержанием алюминия ~10 % [2].

Для верификации метода оценки параметров детонации, предложенного в работе [1], были проведены соответствующие расчеты. Результаты расчетов представлены в таблице. Для смеси аммиачной селитры с алюминием расчетные данные близки к экспериментальным из [2].

Как отмечено в работе [4], максимальная энергия пиротехнических элементов, в которых окислителями являются не соли или окислы металлов, а фторорганические соединения, в частности полифторалкилэфиры, рассчитана по излучению этих элементов. Высокая реакционная способность фторорганических соединений указывает на возможность использования такой пиротехники в качестве мощных взрывчатых веществ. Отмечено, что с конца 1950-х гг. результаты исследований взрывчатых свойств таких ПТС можно найти «только в литературе ограниченного доступа и фактически эти данные недоступны для открытого обсуждения» [4]. В последние десятилетия появились публикации по детонационным параметрам смесей политетрафторэтилена (тефлон, фторопласт-4) с алюминием и другими металлами, были упоминания, например, о смесях фторопласта с танталом. На основе рассматриваемой методики были проведены расчеты параметров детонации таких ПТС (см. табл.).

Расчет параметров детонации некоторых реакционных материалов

Реакция взрыва (горения)	Теплота реакции кДж/моль (кДж/г)	Скорость детонации, м/с (эксперимент)	Температура в точке Чепмена – Жуге, К	Детонационное давление, ГПа	Степень сжатия молекул газа (плотность смеси), г/см <sup>3</sup>
Аммонал 10 $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 0,33\text{Al} = 0$ $165\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}$ (10 % Al)	247 (2,78)	5600 (5000)	1360	16,3	1,08 (1,785)
$\text{KClO}_4 + 8/3\text{B} = \text{KCl} + 4/3\text{B}_2\text{O}_3$	897 (5,35)	8140*	4400	44	1,3
Фторопласт-4 (или карбагол) +Al $\text{C}_2\text{F}_4 + 4/3\text{Al} = 4/3\text{AlF}_3 + 2\text{C}$	926	7829**	5333	40	1,07 (2,32)
Перфторполиэфир +Al $[\text{C}_2\text{F}_4\text{O}] + 4/3\text{Al} = 4/3\text{AlF}_3 + \text{CO} + \text{C}$	1146	9064	5804	49	0,97 (2,13)

О к о н ч а н и е т а б л.

$[C_3F_6O]_n + 6LiH = 6LiF + H_2O + C$	1659 (7,75)	9610	2850	36,4	0,54 (1,48)
$(CF_2O) + 2/3 Al = 2/3 AlF_3 + CO$ $Q_{обр} = 400$ (оценка)	707 (8,43)	10220	6365	54	1,54 (1,94)

Примечание: \* – состав перхлорат калия/бор аморфный – мощное ВВ, но, как известно, состав очень чувствителен к трению; \*\* – экспериментальные данные работы [4] дают значение ~5000 км/с. Это вполне объяснимо, поскольку оценочные расчеты предусматривают полную реализацию гетерогенной реакции. На практике это труднодостижимо. Для этого необходимо обеспечить: 1) максимальное измельчение компонентов (желательно до наноразмеров); 2) максимальную степень гомогенизации; 3) активизацию поверхности горючего, в данном случае – удаление оксидного слоя алюминия или минимизацию его толщины. Это относится ко всем рассматриваемым системам.

Для приближения к этим оценочным данным требуется обширная технологическая подготовка. Существующие в настоящее время технические возможности позволяют осуществить эти технологические операции. В частности, достаточно развита технология получения нанопорошков. Существуют интенсивные гомогенизаторы, например, коллоидные мельницы. Эта работа впереди.

Максимальные скорости детонации получают при оценке систем на основе полиалкилфторэфиров (фторопласты, у которых в полимерную цепь включены атомы кислорода – простые эфиры). Однако в данном случае кроме упомянутых выше проблем существует неопределенность в расчетах из-за трудности в оценках энергии их образования. Экспериментальные данных по их детонационным параметрам отсутствуют.

## Список литературы

1. Волков К. В. О расчетах свойств смесей повышенной энергичности для синтеза детонационных алмазов. Препринт № 222, – РФЯЦ-ВНИИТФ, 2005.
2. Физика взрыва. 2-е изд. – М.: Наука, 1972. С. 221.
3. Химическая энциклопедия. В 5 тт. – М.: Большая Рос. энциклопедия, 1988–1998.
4. Ellern H. Militari and civilian pyrotechnics. – N.Y.: Chemical Publishing Company, Inc., 1968.
5. Davis J. J., Lindfors A. J., Miller Ph. J. et al. Detonation like phenomena in metal-polymer and metal/metal oxide-polymer mixtures // 11<sup>th</sup> Int. Detonation Symposium. Colorado, USA, 1998.

## **Express Method for Estimation of Explosion Parameters of Mixture Explosives (System Oxidizer–Fuel)**

V. N. Lashkov, A. A. Selezenev

*The paper consist of half-empirical calculations for next kind of mixture explosives, i. e. powder oxidizer–fuel, based on known physical and chemical properties their components. This calculations use analog correlations of properties of HE with parameters of the detonation process such as: overall number atoms of in the explosion reaction; number of moles in products of the reaction; sum of volumes solid moles of products of reaction; sum of gas atoms in products of the reaction; heat of reaction, etc. we saw, this information possible to get express estimation parameters of explosion such as detonation velocity, pressure ofdetonation, compression ratio. Verification of the method realize by data of detonation of industrial explosives (like ANFO, AN/Al).*