

ВОЗБУЖДЕНИЕ ВЗРЫВА ТВЕРДЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

В. И. Пепекин, Б. Л. Корсунский, А. А. Денисаев

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, kors@polymer.chph.ras.ru

Для ряда органических ВВ состава CHNO сопоставлены экспериментальные значения критического давления возбуждения взрыва с максимально возможными теплотами взрыва, являющимися энергетическими константами конкретных ВВ. Установлена корреляционная зависимость между этими величинами. Показано, что увеличение энтальпии образования молекул ВВ является главным фактором повышения технологической и эксплуатационной чувствительности. Указаны пути регулирования критического давления. Оценены предельные значения теплоты взрыва, исключающие практическое использование того или иного ВВ.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, механическое воздействие, чувствительность, теплота взрыва, плотность монокристалла, энтальпия образования.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования новых, все более мощных взрывчатых веществ (ВВ) показали, что рост объемной теплоты взрыва ведет к повышению чувствительности и снижению безопасности, как технологической, так и эксплуатационной. В последние годы достигнуты значительные успехи в разработке методов расчета физико-химических и взрывчатых свойств ВВ. Сейчас можно с вполне приемлемой точностью предсказывать энтальпию образования, теплоту взрыва, а также скорость, температуру и давление детонации. В то же время чувствительность ВВ практически не поддается расчету. В этой связи представляется полезным найти корреляционные зависимости между чувствительностью и легко рассчитываемыми физико-химическими свойствами ВВ. В настоящей статье предпринята такая попытка, причем речь будет идти только о чувствительности ВВ к удару.

ВОЗБУЖДЕНИЕ ВЗРЫВА

При оценке чувствительности ВВ сложный многостадийный процесс взрыва обычно сводят к двум стадиям — возбуждению и распространению (развитию) взрыва. В настоящей работе рассматривается лишь первая стадия — возбуждение взрыва. Количественная оценка стадии возбуждения взрыва возможна с использованием различных методов, в том

числе хорошо известных копровых испытаний [1]. Меняя толщину заряда, можно экспериментально определить критическое давление возбуждения взрыва — наименьшее давление p_{cr} , при котором разрушение заряда сопровождается взрывом.

В таблице приведены экспериментальные данные по критическим давлениям возбуждения взрыва, полученные в Институте химической физики им. Н. Н. Семенова [2–6], а также экспериментальные данные по плотностям (ρ_0) монокристаллов и энтальпиям (ΔH_f^0) образования. Следует отметить, что эти характеристики наряду с химическим составом ВВ лежат в основе научно обоснованных термодинамических методов расчета параметров детонации [7] и мощности [8] ВВ. В таблице представлены максимальные теплоты взрыва ВВ Q_{\max} . Этот параметр является постоянной величиной ВВ и оценивается по разности энтальпий образования ВВ и суммы энтальпий образования продуктов детонации, которыми являются продукты высшего окисления элементов молекул ВВ — вода, диоксид углерода, конденсированный углерод и азот [9]. Максимальная теплота взрыва (как энергетическая константа ВВ) позволяет оценить предельные возможности конкретного ВВ в процессе превращения химической энергии в тепловую. Доля максимальной теплоты взрыва в единице объема, выделяемой в зоне химических реакций, определяет параметры детонации.

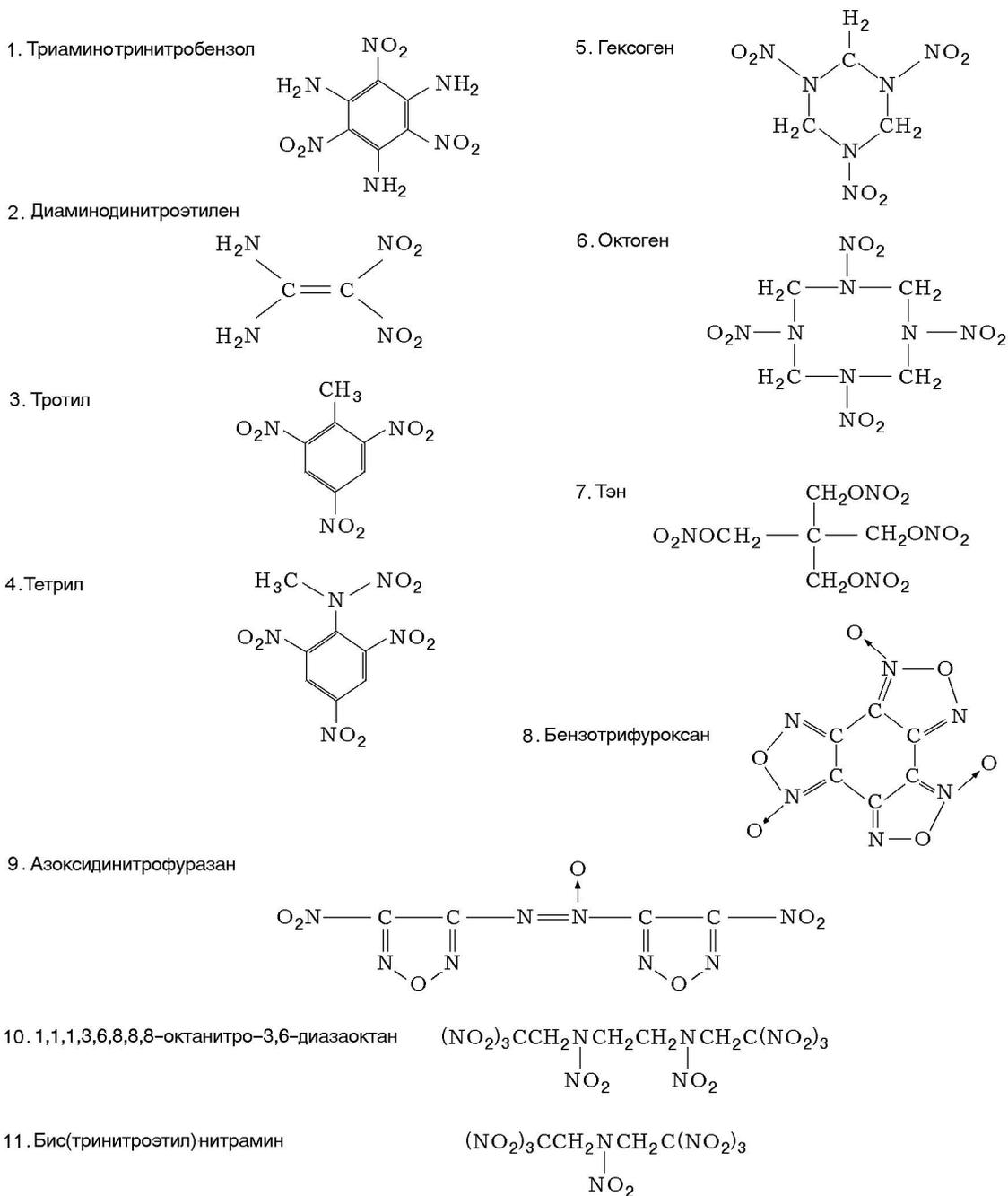
№ п/п	Вещество	Брутто-формула	ΔH_f^0 , ккал/моль	ρ_0 , г/см ³	Q_{\max} , кал/г	$\rho_0 Q_{\max}$, кал/см ³	p_{cr} , кбар
1	Триаминотринитробензол	C ₆ H ₆ N ₆ O ₆	-39.4	1.938	1 188	2 303	12.5
2	Диаминодинитроэтилен	C ₂ H ₄ N ₄ O ₄	-31.0	1.885	1 349	2 543	10.5
3	Тротил	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	-17.8	1.64	1 400	2 296	10.6
4	Тетрил	C ₇ H ₅ N ₅ O ₈	6.3	1.70	1 518	2 580	8.0
5	Гексоген	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	14.7	1.80	1 625	2 925	8.0
6	Октоген	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	17.9	1.90	1 619	3 076	7.1
7	Тэн	C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂	-125.5	1.77	1 658	2 935	6.6
8	Бензотрифуроксан	C ₆ N ₆ O ₆	138.8	1.901	1 670	3 175	5.6
9	Азосидинитрофуразан	C ₄ N ₈ O ₇	137.1	1.91	1 714	3 274	5.4
10	1,1,1,3,6,8,8,8-октанитро-3,6-диазооктан	C ₆ H ₈ N ₁₀ O ₁₆	-8.5	1.87	1 742	3 240	5.2
11	Бис(тринитроэтил)нитрамин	C ₄ H ₄ N ₈ O ₁₄	-6.5	1.96	1 305	2 558	5.2
12	Гексанитрогексаазаизовюрцитан	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	98.5	2.044	1 659	3 391	3.7
13	Динитротрифуроксанил	C ₆ N ₈ O ₁₀	197.8	1.93	1 942	3 748	3.5
14	Бис(дифтораминодинитроэтил)нитрамин	C ₄ H ₄ N ₈ O ₁₀ F ₄	-9.5	2.04	1 565	3 192	3.1
15	Динитроазофуроксан	C ₄ N ₈ O ₈	159.6	2.02	1 860	3 758	2.1
16	Аминодинитробензофуроксан	C ₆ H ₃ N ₅ O ₆	32.0	1.901	1 436	2 730	10.1
17	Диаминодинитробензофуроксан	C ₆ H ₄ N ₆ O ₆	21.7	1.98	1 352	2 677	10.6
18	Динитрогуанидин	CH ₃ N ₅ O ₄	0	1.885	1 318	2 484	8.4

СВЯЗЬ КРИТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВЗРЫВА С ОБЪЕМНОЙ ТЕПЛОТОЙ ВЗРЫВА

Начнем с качественного анализа данных, представленных в таблице. Соединения 1, 2 (ТАТБ и FOX-7) относятся к классу высокодородных ВВ с относительно низким уровнем опасности. Невысокая чувствительность ТАТБ и FOX-7, а также относительно высокое значение критического давления возбуждения взрыва связано со стабилизирующим эффектом в этих соединениях, обусловленным образованием внутри- и межмолекулярных водородных связей и сопряжением аминогрупп с ароматической системой электронов в бензольном кольце ТАТБ и двойной связью C=C в диаминодинитроэтилене. Энергии стабилизации молекул этих ВВ, рассчитанные в [5], составили соответственно 17.4 и 17.0 ккал/моль, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями [4]. Следует отметить, что эти соединения, так же как и тротил (соединение 3), обладают небольшой объемной энергией. Соедине-

ния 4–7 имеют близкие значения p_{cr} и объемной теплоты взрыва. Особо следует отметить ВВ, имеющие высокие значения эндотермической энтальпии образования (соединения 8, 9, 13, 15), которые при взрывчатом разложении 5 ÷ 45 % энергии выделяют только за счет энтальпии. Это способствует возбуждению взрыва и отражается в уменьшении p_{cr} . Следует отметить, что ВВ с объемной теплотой взрыва $\rho_0 Q_{\max} \geq 3 100$ кал/см³ характеризуются невысокими значениями p_{cr} и легко инициируются. Экспериментальное значение p_{cr} для азида свинца (≈ 1.0 кбар) подтверждает его безотказное возбуждение при практическом использовании в качестве инициирующего ВВ.

Ниже сделана попытка установить корреляцию между максимальными объемными теплотами взрыва $\rho_0 Q_{\max}$ и критическими давлениями возбуждения взрыва p_{cr} , ограничившись при этом ВВ состава CHNO. Полученные результаты представлены на рисунке. При этом из рассмотрения исключен бис(дифтораминодинитроэтил)нитрамин (соединение 14), поскольку он не соответству-



ет требованию иметь состав типа CHNO . Исключены также бис(тринитроэтил)нитрамин (соединение 11) и динитрогуанидин (соединение 18) — они имеют аномально низкие значения $\rho_0 Q_{\max}$. Причина этого не вполне ясна. Не исключено, что это связано с тем, что оба указанных вещества, в отличие от всех остальных, приведенных в таблице, имеют положительный кислородный баланс и это отражается на величине $\rho_0 Q_{\max}$.

Из рисунка видно, что для 15 взрывчатых

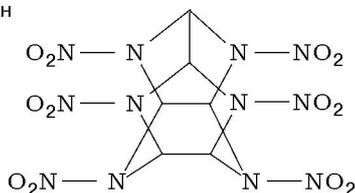
веществ состава CHNO , имеющих отрицательный или нулевой кислородный баланс, корреляция величин p_{cr} и $\rho_0 Q_{\max}$ вполне удовлетворительная и может быть описана соотношением

$$p_{cr} = (26.2 \pm 1.7) - (6.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-3} \rho_0 Q_{\max}$$

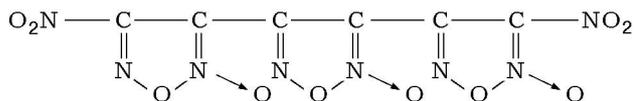
$$(r = 0.962),$$

где p_{cr} измеряется в кбар, $\rho_0 Q_{\max}$ — в кал/см³. Это соотношение представляется полезным по ряду причин. Во-первых, оно позволяет пред-

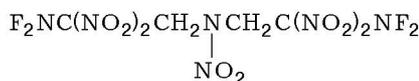
12. Гексанитрогексаазаизовюрцитан



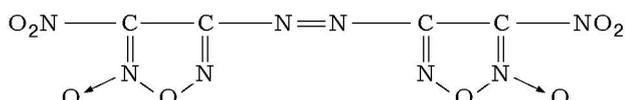
13. Динитротрифуроксанил



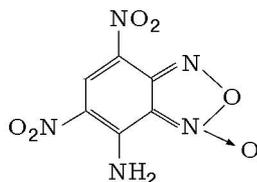
14. Бис(дифтораминодинитроэтил)нитрамин



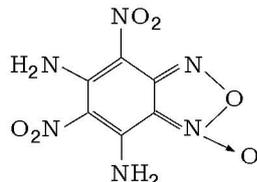
15. Динитроазофуроксан



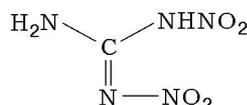
16. Аминодинитробензофуроксан



17. Диаминодинитробензофуроксан

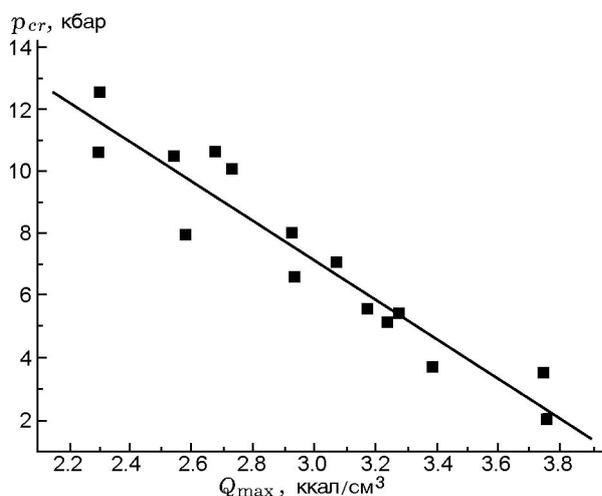


18. Динитрогуанидин



сказывать такой важный элемент чувствительности ВВ, как критическое давление возбуждения взрыва. Для этого необходимо знать лишь энтальпию образования и плотность вещества. Во-вторых, появляется возможность вернуться к вопросу о предельных возможностях органических ВВ. В работе [8] этот вопрос был проанализирован применительно к скорости детонации и мощности ВВ. Теперь же, воспользовавшись приведенной выше зависимостью, находим, что $\rho_0 Q_{\max} = 4100 \text{ кал/см}^3$ при $p_{cr} = 1 \text{ атм}$. ВВ при такой объемной теплоте взрыва существовать не может, оно будет само-

произвольно взрываться. Как видно из таблицы, значение $\rho_0 Q_{\max} = 3750 \text{ кал/см}^3$ уже достигнуто (динитротрифуроксанил, динитродиазенофуроксан). Поскольку плотность очень мощных органических ВВ должна быть не ниже 2.0 г/см^3 , исходя из величины $\rho_0 Q_{\max} = 4100 \text{ кал/см}^3$ легко оценить и максимальное значение массовой теплоты взрыва: $Q_{\max} = 2050 \text{ кал/г}$. При этом из таблицы следует, что значение $Q_{\max} = 1940 \text{ кал/г}$ уже достигнуто (динитротрифуроксанил). Таким образом, подтверждается сделанный ранее [8] вывод о том, что к настоящему времени возможности повы-



Корреляция между максимальной объемной теплотой и критическим давлением возбуждения взрыва

шения мощности органических ВВ за счет «накачки» в их молекулы энергии практически исчерпаны.

Из всех параметров, характеризующих чувствительность твердых ВВ, критическое давление возбуждения взрыва является величиной наиболее консервативной и практически не поддается регулированию известными методами. Повышение мощности ВВ за счет «энергонагруженности» молекул explosофорными группами сопровождается ослаблением химических связей. Поэтому регулирование критического давления возбуждения взрыва должно сводиться к упрочению химических связей и требует нетрадиционного подхода. По-видимому, эту проблему следует решать на молекулярном уровне. Взамен механического смешения целесообразно использовать иную технологию, обеспечивающую тесный (почти на молекулярном уровне) контакт между молекулами разных ВВ. При этом при физических взаимодействиях образуются эвтектики и сокристаллизаты, а также молекулярные комплексы — за счет взаимодействий функциональных групп в молекулах исходных ВВ. Подобные взаимодействия наблюдаются у ВВ с невысоким уровнем опасности (триаминотринитробензол, диаминодинитроэтилен, аминотринитробензофуроксаны), когда образование водородных связей и сопряжение функциональных групп с ароматической системой электронов обеспечивают стабилизацию молекул и упрочение связей. Аномальное изменение чув-

ствительности к удару смесевых систем наблюдается и при комплексообразовании в растворах. Фактически эвтектики, сокристаллизаты и молекулярные комплексы — это композиции с различным соотношением исходных ВВ в виде почти твердого раствора с приемлемой чувствительностью и мощностью.

ВЫВОДЫ

- Проведен анализ экспериментальных данных по способности к инициированию ряда органических ВВ.
- Предложено корреляционное соотношение между критическим давлением возбуждения взрыва и энтальпией образования молекул ВВ.
- Рассмотрены пути повышения критического давления возбуждения взрыва.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Физика** взрыва: В 2 т. 3-е изд. / Под ред. Л. П. Орленко. М.: Физматлит, 2004.
2. **Афанасьев Г. Т., Боболев В. К.** Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. М.: Наука, 1963.
3. **Акимова Л. Н., Афанасьев Г. Т., Пепекин В. И.** Взрывчатые свойства 4,4'-динитро-3,3'-диазенофуроксана // Хим. физика. 2002. Т. 21, № 3. С. 93–96.
4. **Teselkin V. A.** Impact sensitivity of TATB // Proc. of 33rd Intern. Annu. Conf. of ICT. Karlsruhe, FRG. 2002. P. 103/1–103/7.
5. **Афанасьев Г. Т., Лебедев В. П., Матюшин Ю. Н., Пепекин В. И.** Термохимические и взрывчатые свойства триаминотринитробензола и диаминодинитроэтилена // Хим. физика. 2003. Т. 22, № 12. С. 38–43.
6. **Афанасьев Г. Т., Пепекин В. И.** Механическая чувствительность и детонационная способность твердых взрывчатых веществ // Хим. физика. 2005. Т. 24, № 6. С. 70–72.
7. **Пепекин В. И., Губин С. А.** Методы расчета параметров детонации взрывчатых веществ // Хим. физика. 2003. Т. 22, № 9. С. 72–97.
8. **Пепекин В. И., Губин С. А.** Метательная способность органических взрывчатых веществ и их пределы по мощности и скорости детонации // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43, № 1. С. 99–111.
9. **Пепекин В. И., Губин С. А.** О теплоте взрыва промышленных и бризантных взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43, № 2. С. 100–107.

Поступила в редакцию 25/VI 2007 г.,
в окончательном варианте — 4/XII 2007 г.