

УДК 662.215

ПРОСТОЙ МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ ДЕТОНАЦИИ ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА ЛЮБОГО ТИПА

N. Venu Kumar¹, S. P. Sivapirakasam², K. Harisivasri Phanindra³,
S. L. Aravind⁴, Sreejith Mohan⁵

¹Industrial Safety Lab, Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, 620015 Tiruchirappalli, Tamil Nadu, India, vknannapaneni@gmail.com

²Industrial Safety Lab, Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, 620015 Tiruchirappalli, Tamil Nadu, India, spshivam@nitt.edu

³Department of Mechanical Engineering, Vel Tech Rangarajan Dr. Sagunthala R&D Institute of Science and Technology, 600065 Avadi, Chennai, Tamil Nadu, India, drharisivasriphanindrak@veltech.edu.in

⁴Department of Automobile Engineering, Kumaraguru College of Technology, 641049 Coimbatore, Tamil Nadu, India, aravinder1987@gmail.com

⁵Industrial Safety Lab, Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, 620015 Tiruchirappalli, Tamil Nadu, India, sreejith@nitt.edu

Представлен новый эмпирический метод прогнозирования давления детонации различных типов органических и неорганических взрывчатых веществ. Метод идентифицирует продукты детонации по продукту, который выделяет максимальное количество тепла на один атом кислорода. Предложенная модель обеспечивает точные и надежные оценки продуктов детонации по сравнению с существующими моделями. С использованием этих идентифицированных продуктов рассчитаны такие параметры детонации, как количество молей газообразных продуктов, их средняя молекулярная масса и максимальная теплота детонации. Установлена степенная связь между параметром детонации и экспериментальными значениями давления детонации для разных взрывчатых веществ. В отличие от других моделей, рассчитанное по новой модели давление детонации хорошо согласуется с экспериментальными значениями для органических и неорганических взрывчатых веществ. Эти результаты показывают, что прогнозы давления детонации на основе новой модели являются простыми, точными и более надежными, чем прогнозы на основе существующих моделей, и тем самым способствуют разработке экологически чистых, высокоэффективных взрывчатых веществ.

Ключевые слова: детонационное давление, параметр детонации, теплота образования, продукты детонации.

DOI 10.15372/FGV2024.9473

EDN RSTDZX

НОМЕНКЛАТУРА

ABH — гексанитродифенил (azobis (2,2,4,4,6,6-hexanitrobiphenyl))

ADN — динитрамид аммония (АДНА)

Al — алюминий

ANTA — аминонитротриазол (3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole)

BTF — бензотрифуроксан (benzotris[1,2,5]oxadiazole-1,4,7-trioxide)

C — углерод в твердой форме

CL-20 — гексанитрогексаазазисовурцитан (hexanitrohexaazaisowurtzitane)

Comp-B — 63/36/1 RDX/TNT/wax
Comp-B-3 — 60/40 RDX/TNT
Cyclotol — циклотол (78/22 RDX/TNT)
DEGN — динитрат диэтиленгликоля (diethyleneglycol dinitrate)
Destex — дестекс (74.7/18.7/4.6/1.8 TNT/Al/wax/graphite)
DIPAM — дипикрамид (dipicramide)
DNT — динитротолуол (dinitrotoluene)
EXPD — пикрат аммония (ammonium picrate)
GN — гуанидиннитрат (guanidine nitrate)
GUDN — динитрамид гуанилмочевины (guanylurea dinitramide, FOX-12)
HMX — октоген (tetranitrotetraazacyclooctane)
HNB — гексанитробензол (hexanitrobenzene)
HNS — гексанитростильбен (hexanitrostilbene)
HT — 1H-тетразол (1H-tetrazole)
KN — азотнокислый калий (potassium nitrate)
LX-07 — 90/10 HMX/Viton A
LX-09 — 93/4.6/2.4 HMX/DNPA/FEFO
ML — меламин (melamine)
NG — нитрогуанидин (nitroguanidine)
NM — нитрометан (nitromethane)
NTO — нитротриазолон (nitrotriazolone)
NU — нитромочевина (nitrourea)
PBX-9010 — 90/10 RDX/Kel-F
PBX-9502 — 95/5 TATB/Kel-F800
PETN — тэн (pentaerythritol tetranitrate)
RDX — гексоген (cyclomethylenetrinitramine)
SA — азид натрия (sodium azide)
SRN — нитрат стронция
TATB — 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол
Tetryl — тетрил (N-methyl-N-nitro-2,4,6-trinitro aniline)
TFENA — 2,2,2-trifluoroethylnitramine
TN — тринитрамид (trinitramide)
TNM — тринитрометан (trinitromethane)
TNT — тротил (2,4,6-trinitrotoluene)
UN — нитрат мочевины

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и синтез новых взрывчатых веществ (ВВ) с высокими детонационными характеристиками, плотностью и пониженной чувствительностью имеют важное значение для их применения в военном деле, горнодобывающей промышленности, в гражданском строительстве [1, 2]. Оценка детонационных характеристик этих ВВ необходима для обеспечения их соответствия требованиям при конкретных применениях. Давление детонации (p_d), представляющее собой давление газообразных продуктов детонации (ПД) за фронтом ударной волны [2–5], является важнейшим параметром, который напрямую коррелирует с детонационными характеристиками ВВ.

Экспериментальное определение p_d сопряжено с трудностями из-за быстрого выделения значительной энергии и скачков давления в течение микросекунд. Точное измерение высокого давления требует сложной и дорогостоящей аппаратуры, поэтому исследователи

часто прибегают к эмпирическим, полуэмпирическим соотношениям и вычислительным моделям для оценки p_d , чтобы не сталкиваться с ограничениями, накладываемыми экспериментом [5, 6].

Для ВВ типа CHNO разработано несколько эмпирических моделей [7–13]:

$$p_d = 15.58\rho^2 \cdot NM^{0.5}Q_d^{0.5}, \quad (1)$$

$$p_d = \rho D^2/(1 + \Gamma), \quad (2)$$

$$p_d = 240.86 \cdot \rho^2 \cdot NM^{0.5}Q_g^{0.5}, \quad (3)$$

$$p_d = 245.5 \cdot \rho^2 \cdot NM^{0.5}Q_g^{0.5} - 11.2, \quad (4)$$

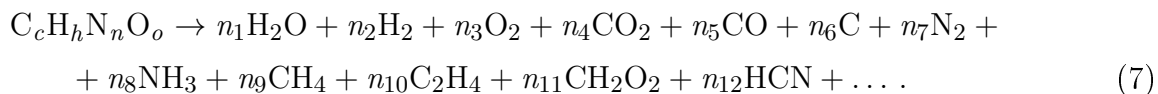
$$p_d = -35.53a + 41.42b - 14.77c + 44.00d - 21.32e + 43.95\rho^2, \quad (5)$$

$$p_d = 15.58 \cdot \rho^2 \cdot NM^{0.5}Q_d^{0.5}. \quad (6)$$

Здесь ρ — начальная плотность ВВ, N — количество молей газообразных продуктов, M — средняя молекулярная масса газообразных продуктов, Q_d — теплота детонации, Q_g — теплота детонации, рассчитанная с использованием теплоты образования газовой фазы для воды, D — скорость детонации, Γ — показатель адиабаты.

Метод, изложенный в [14, 15], получил широкое признание в силу своей надежности при расчете давления детонации органических (CHNO) ВВ (уравнение (1)). Альтернативное уравнение (2) представлено в работе [16]. Авторы [17–19] расширили метод (1) для применения к ВВ с начальной плотностью ниже или выше 1 г/см^3 (уравнение (3)) и адаптировали его для галогенизированных (уравнение (4)) и алюминизированных (уравнение (5)) ВВ. Авторы [20] предложили обобщенный подход с использованием метода (1) для металлосодержащих ВВ (уравнение (6)).

Для прогнозирования детонационных свойств ВВ применяется термохимический компьютерный код EXPLO5, который использует модель устойчивого состояния химического равновесия для расчета параметров детонации. Равновесный состав ПД определяется методом минимизации свободной энергии Данцига, а система термодинамических уравнений решается методом Ньютона [2]. EXPLO5 позволяет рассчитывать количество молей различных ПД для ВВ типа CHNO, используя уравнение



Здесь $n_i = n_1, n_2, n_3, \dots$ — количество молей, полученных в результате решения уравнений равновесия. На основе оценки ПД рассчитывается энергия детонации, а затем детонационное давление по уравнению

$$p_d = p_0 + D^2/V_0^2(V - V_0), \quad (8)$$

где V — удельный объем продуктов детонации, p_0 — начальное давление, V_0 — удельный объем непрореагировавшего ВВ [2, 21, 22]. Объем продуктов детонации определяется с использованием уравнения состояния BКW

$$pV/RT = 1 + x \exp(\beta x), \quad x = \kappa \sum X_i k_i / [v(T + \theta)]^\alpha, \quad (9)$$

где X_i — молярная доля i -го газообразного продукта, k_i — молярный объем i -го газообразного продукта, $\alpha, \beta, \kappa, \theta$ — эмпирические константы в уравнении состояния BКW. Для ВВ, отличных от CHNO, конкретные константы уравнения состояния BКW должны определяться посредством итерационного процесса. Этот процесс создает проблемы с обновлением баз данных продуктов при внедрении новых ВВ. Из-за этого EXPLO5 ограничен

определенными элементами из таблицы Менделеева, поэтому исследователи, незнакомые с константами в ВКВ, могут столкнуться со сложностями в этом процессе. Каждая из вышеупомянутых моделей (уравнения (1)–(6)), а также недавно разработанное программное обеспечение EXPLO5 имеют свои ограничения, и в настоящее время для всех типов ВВ не существует простых методов оценки давления детонации.

Первый простой метод расчета скорости детонации органических и неорганических ВВ предложен в [23]. Авторы представили уравнение $D = 1.423\text{Pard} + 1.933$, где $\text{Pard} = \rho \cdot N^{0.5} M^{0.25} \cdot Q^{0.25}$. Эта модель продемонстрировала менее 5 % ошибок при расчете скорости детонации различных ВВ. Однако были отмечены значительные отклонения от экспериментальных значений, особенно для некоторых первичных металлических ВВ, таких как гремучая ртуть и стифнат свинца, как по скорости детонации, так и по давлению. Следовательно, необходима более точная модель для прогнозирования параметров детонации — давления, скорости и энергии — для всех типов ВВ.

Основная цель данной статьи — представить новую гипотезу расчета давления детонации p_d как органических, так и неорганических ВВ, в которой используется простое уравнение. При этом решаются следующие задачи:

- (1) сравнение значений p_d , рассчитанных по новой модели, с экспериментальными данными, а также со значениями, полученными методами [14, 15], [17–19] и EXPLO5;
- (2) определение точности оценок состава ПД, полученных по разным моделям;
- (3) сравнение результатов расчета p_d по новой модели с результатами, полученными с использованием модели [23], для выбранных первичных металлических ВВ.

1. МЕТОДОЛОГИЯ

1.1. Оценка состава продуктов детонации

Данная модель предполагает, что энерговыделение детонации любого ВВ проходит с максимальной теплотой реакции. Продукты детонации образуются в соответствии с иерархией, основанной на теплоте их образования (ΔH_f), при этом приоритет отдается тем, которые требуют наименьшего количества атомов кислорода из ВВ.

В табл. 1 ПД приведены в порядке предпочтения по теплоте их образования ΔH_f , от высокого к низкому значению. Теплота образования соединения — это количество тепла, выделяемого (отрицательное значение ΔH_f) или поглощаемого (положительное значение) при образовании одного моля соединения из его элементов. Например, Al_2O_3 предпочтительнее H_2O , поскольку выделяет больше тепла на один использованный атом кислорода. Наоборот, такие соединения, как йодистый водород (HI) с положительным значением $\Delta H_f = 26$ кДж/моль, менее предпочтительны, поскольку они поглощают тепло.

По образованию ПД взрывчатых веществ типа $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d\text{X}_x$ (X — любой элемент или комбинация элементов, кроме C, H, N, O, а a, b, c, d, x — соответствующее количество атомов) можно сделать ряд предположений.

1. Элемент X первоначально образует оксид или гидрид, если теплота образования этого продукта превышает теплоту образования H_2O (или CO_2 , если в ВВ нет водорода) и используется минимальное количество атомов кислорода.
2. Для водорода приоритетом будет образование H_2O . Любой избыток водорода образует далее CH_4 , а затем NH_3 , если кислорода недостаточно.
3. Оставшийся азот образует газ N_2 .
4. Углерод преимущественно образует CO_2 или остается в своем элементарном состоянии, в зависимости от доступного кислорода; образования CO можно избежать.

Таблица 1

Теплота образования некоторых продуктов детонации [24]

№ п/п	Продукты детонации	ΔH_f , кДж/моль	№ п/п	Продукты детонации	ΔH_f , кДж/моль
1	HF	–273 (не содержит атомов кислорода)	11	CdO	–258
2	HCl	–92	12	H ₂ O	–242
3	Al ₂ O ₃	–1 676 (больше тепла на каждый атом кислорода)	13	CO ₂	–393
4	CaO	–635	14	CO	–110.5
5	MgO	–603	15	HgO	–91
6	Li ₂ O	–598	16	CH ₄	–74
7	SrO	–592	17	NH ₃	–46
8	BaO	–548	18	HBr	–38
9	Na ₂ O	–416	19	Ag ₂ O	–31
10	K ₂ O	–361	20	HI	+26

5. Любые избыточные атомы кислорода в результате процессов окисления будут выделяться в виде газа O₂.

Следуя предложенным правилам новой модели, образование ПД типичных органических и неорганических ВВ можно проиллюстрировать следующим образом. Для ВВ типа CHNO образование H₂O имеет приоритет над CO₂ из-за высокой теплоты образования (242 кДж/моль) и необходимости наличия только одного атома кислорода. Теплота образования CO₂ хотя и выше (393 кДж/моль), но при этом требуются два атома кислорода. Данные как по теплоте образования, так и по количеству потребляемых атомов кислорода имеют решающее значение для определения состава ПД. Для неорганических ВВ, таких как гремучая ртуть (HgC₂N₂O₂), образование CO₂ (393 кДж/моль) является более приоритетным, чем образование HgO (91 кДж/моль). Аналогично, для ВВ на основе серебра (AgC₂H₅N₆O) образование H₂O (242 кДж/моль) имеет приоритет над образованием Ag₂O (31 кДж/моль).

1.2. Оценка детонационного давления

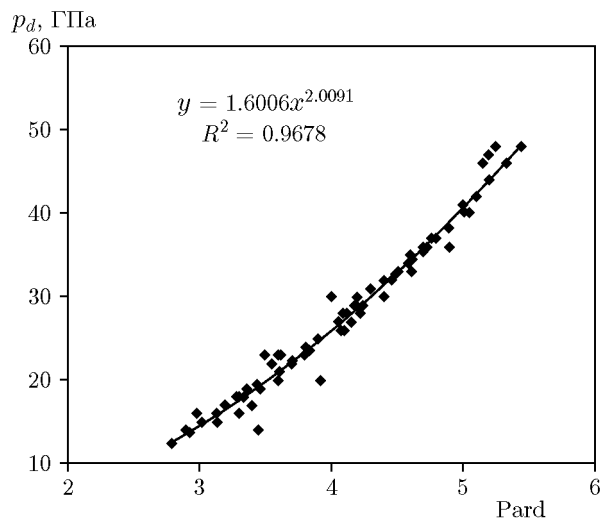
В новой модели максимальную теплоту реакции ($Q_{d,max}$) ВВ можно рассчитать по уравнению

$$Q_{d,max} = -\frac{\Delta H_{f,max}p - \Delta H_{f,r}}{M_{HE}}, \quad (10)$$

где $\Delta H_{f,max}p$ — полная теплота образования продуктов, которые выделяют наибольшее количество тепла при использовании наименьшего количества атомов кислорода, $H_{f,r}$ — теплота образования реагентов ВВ, участвующих в реакции, M_{HE} — молекулярная масса ВВ. Отрицательный знак в формуле означает, что во время реакции выделяется тепло.

На основе полученных ПД параметр детонации $Pard$ рассчитывается с использованием переменных этого параметра, заданных уравнением [23]

$$Pard = \rho \cdot N^{0.5} M_{avg}^{0.25} Q_{d,max}^{0.25}, \quad (11)$$



Зависимость давления детонации от параметра Pard

где M_{avg} — средняя молекулярная масса газообразных продуктов.

Для установления связи между p_d и параметром Pard построен график (см. рисунок), на котором экспериментальные значения давления детонации отложены по оси ординат, а расчетные параметры детонации для различных ВВ, перечисленных в табл. 2, — по оси абсцисс. Установлено, что между давлением детонации и параметром детонации существует степенная зависимость, которая представляет собой эмпирическое уравнение для расчета давления детонации:

$$p_d = 1.6 (\text{Pard})^2. \quad (12)$$

Это уравнение служит инструментом оценки p_d при использовании параметра, рассчитанного на основе модели.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Сравнение результатов расчета давления детонации по новой и другим моделям

Чтобы проверить предсказания давления детонации по новой модели, были исследованы различные типы органических и неорганических ВВ. В табл. 2 представлены значения p_d , полученные по новой модели и по моделям [14, 15], [17–19] и EXPLO5, а также экспериментальные данные. В тех случаях, когда экспериментальные данные в литературе отсутствуют, для сравнения используются значения EXPLO5. Значения p_d , предсказанные новой моделью, хорошо соответствуют экспериментальным, общее отклонение менее $\pm 5\%$. Важно отметить, что новая модель демонстрирует заметное улучшение прогнозов p_d по сравнению с методами [14, 15], [17–19]. Органические ВВ, такие как ВТФ, показывают близкое соответствие между расчетом по новой модели и экспериментальными данными, причем соответствие лучше, чем при использовании моделей [14, 15], [17–19] и EXPLO5. Состав ПД и значения давления органических ВВ во всех моделях близки.

Также были изучены газообразующие неорганические ВВ, такие как азид натрия и нитрат гуанидина, обычно применяемые в автомобильных подушках безопасности. Эти ВВ генерируют большое количество газообразных ПД в течение микросекунд с кислородным балансом чуть выше 100 %, что обеспечивает полную детонацию, не оставляя никаких реагентов. В то же время модели [14, 15], [17–19] не могут точно предсказать детонационные свойства этих неорганических ВВ. Новая модель эффективно рассчитывает

Таблица 2 (начало)

Сравнение давлений детонации, рассчитанных по новой и другим моделям

ВВ	Молекулярная формула	Продукты детонации	ρ , г/см ³	Pard ¹⁾	p_d , ГПа				новая модель
					эксперимент ²⁾	[14, 15] ³⁾	[17–19] ⁴⁾	EXPLO5 ⁵⁾	
BTF	C ₆ N ₆ O ₆	3CO ₂ + 3N ₂ + 3C	1.9	4.61	34.3	31.7	35.9	—	34
Comp-B	C _{2.03} H _{2.64} N _{2.18} O _{2.67}	1.32H ₂ O + 0.67CO ₂ + 1.09N ₂ + 1.36C	1.71	4.2	29.2	28	28.5	—	28.4
Cyclotol	C _{1.78} H _{2.58} N _{2.36} O _{2.69}	1.29H ₂ O + 0.7CO ₂ + 1.18N ₂ + 1.08C	1.62	4.06	23.1	24	24.9	—	26
ANTA	C ₂ H ₃ N ₅ O ₂	1.5H ₂ O + 0.25CO ₂ + 2.5N ₂ + 1.75C	1.82	4.18	—	25.7	26.4	27.2	27.9
GUDN	C ₂ H ₇ N ₇ O ₅	3.5H ₂ O + 0.75CO ₂ + 3.5N ₂ + 1.25C	1.75	4.12	—	24.9	25.8	26.9	27.1
HMX	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	4H ₂ O + 2CO ₂ + 4N ₂ + 2C	1.9	4.89	39.5	38.1	38.9	37.8	39.2
HNB	C ₆ N ₆ O ₁₂	6CO ₂ + 3N ₂	1.97	5.01	43	39.7	40.1	38.2	40.3
HNS	C ₁₄ H ₆ N ₆ O ₁₂	3H ₂ O + 4.5CO ₂ + 3N ₂ + 9.5C	1.74	3.84	23.2	21	22.3	21.2	23.5
LX-07	C _{1.48} H _{2.62} N _{2.43} O _{2.43} F _{0.35}	0.35HF + 1.14H ₂ O + 0.64CO ₂ + 1.21N ₂ + 0.84C	1.86	4.7	37.7	32.1	34.7	33.5	36.4
LX-09	C _{1.43} H _{2.74} N _{2.59} O _{2.72} F _{0.02}	0.02HF + 1.36H ₂ O + 0.68CO ₂ + 1.3N ₂ + 0.75C	1.84	4.76	37.7	35	35.8	34.7	36.6
PBX-9010	C _{1.39} H _{2.43} N _{2.43} O _{2.43} Cl _{0.09} F _{0.26}	0.26HF + 0.09HCl + 1.04H ₂ O + 0.7CO ₂ + 1.21N ₂ + 0.69C	1.78	4.59	31.9	30.7	32.1	32.3	32.7
PBX-9408	C _{1.43} H _{2.78} N _{2.57} O _{2.68} Cl _{0.03} P _{0.01}	0.005P ₂ O ₃ + 0.03HCL + 1.37H ₂ O + 0.66CO ₂ + 1.28N ₂ + 0.77C	1.84	4.73	33.5	32.4	34.4	33.6	34.7
PBX-9502	C _{2.3} H _{2.23} N _{2.21} O _{2.21} Cl _{0.04} F _{0.13}	0.13HF + 0.04HCl + 1.03H ₂ O + 0.59CO ₂ + 1.1N ₂ + 1.71C	1.9	4.2	28.5	26.4	24.88	27.3	28.2
PETN	C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂	4H ₂ O + 4CO ₂ + 2N ₂ + C	1.77	4.61	33.5	33.2	33.9	31.5	34

Таблица 2 (продолжение)

RDX	$C_3H_6N_6O_6$	$3H_2O + 1.5CO_2 + 3N_2 + 1.5C$	1.8	4.7	34.7	34.4	35	34.5	35.2
TATB	$C_6H_6N_6O_6$	$3H_2O + 1.5CO_2 + 3N_2 + 4.5C$	1.9	4.23	31.5	28	26.1	29.2	29
Tetryl	$C_7H_5N_5O_8$	$2.5H_2O + 2.75CO_2 + 2.5N_2 + 4.25C$	1.61	3.81	22.6	22.7	23.6	24.1	23.2
TFENA	$C_2H_3N_2O_2F_3$	$3HF + CO_2 + N_2 + C$	1.52	3.4	17.4	—	18.1	17.2	18.3
TNT	$C_7H_5N_3O_6$	$2.5H_2O + 1.75CO_2 + 1.5N_2 + 5.25C$	1.64	3.61	21	20.4	20.8	20.2	20.9
TNM	CN_4O_8	$CO_2 + 2N_2 + 3O_2$	1.64	3.28	15.9	16.8	16.8	17.1	17.2
CL-20	$C_6N_{12}H_6O_{12}$	$3H_2O + 4.5CO_2 + 6N_2 + 1.5C$	2.04	5.33	44.9	42.4	42.5	—	45.4
Comp-B-3	$C_{2.04}H_{2.5}N_{2.15}O_{2.68}$	$1.25H_2O + 0.72CO_2 + 1.1N_2 + 1.32C$	1.72	4.24	29.4	27.6	28.7	—	29
ABH	$C_{24}H_6N_{14}O_{24}$	$3H_2O + 10.5CO_2 + 7N_2 + 13.5C$	1.78	4.09	28	24.7	26.7	—	26.8
DEGN	$C_4H_8N_2O_7$	$4H_2O + 1.5CO_2 + N_2 + 2.5C$	1.38	3.45	18.5	16.2	18.9	—	19
EXPD	$C_6H_6N_4O_7$	$3H_2O + 2CO_2 + 2N_2 + 4C$	1.55	3.46	16.9	16.7	19	—	19.1
DIPAM	$C_{12}H_6N_8O_{12}$	$3H_2O + 4.5CO_2 + 4N_2 + 7.5C$	1.79	4.07	26.1	24.7	27.4	—	26.5
Destex	$C_{2.79}H_{2.31}N_{0.98}O_{1.97}Al_{0.69}$	$0.34Al_2O_3 + 0.95H_2O + 0.104CH_4 + 0.49N_2 + 2.69C$	1.68	3.14	17.5	19.5	16.7	14.5	15.9
76SA + 24KN	$Na_{1.17}K_{0.23}N_{3.74}O_{0.69}$	$0.585Na_2O + 0.115K_2O + 1.87N_2$	1.8	2.9	—	—	—	11.9	13.4
24ML + 76KN	$C_{0.57}K_{0.75}H_{1.14}N_{1.89}O_{2.25}$	$0.375K_2O + 0.57H_2O + 0.57CO_2 + 0.945N_2 + 0.08O_2$	1.85	3.13	—	—	—	14.3	15.6
54GN + 46SRN	$C_{0.44}H_{2.64}N_{2.2}O_{2.64}Sr_{0.22}$	$1.32H_2O + 0.44CO_2 + 1.1N_2 + 0.22SrO$	1.76	3.36	—	—	—	20.7	18
35HT + 65KN	$C_{0.5}K_{0.64}H_{1.1}N_{2.64}O_{1.92}$	$0.32K_2O + 0.5H_2O + 0.5CO_2 + 1.32N_2 + 0.05O_2$	1.74	3.02	—	—	—	15.3	14.5
36HT + 64SRN	$C_{0.51}Sr_{0.3}H_{1.1}N_{2.64}O_{1.8}$	$0.3SrO + 0.5H_2O + 0.5CO_2 + 1.32N_2$	2	3.92	—	—	—	24.4	24.6
55GN + 45KN	$C_{0.45}K_{0.45}H_{2.7}N_{2.25}O_{2.7}$	$0.225K_2O + 1.35H_2O + 0.45CO_2 + 1.125N_2 + 0.11O_2$	1.57	2.79	—	—	—	10.6	12.4
76SA + 24SRN	$Na_{1.17}Sr_{0.12}N_{3.75}O_{0.72}$	$0.12SrO + 0.585Na_2O + 1.875N_2 + 0.0075O_2$	1.93	2.93	—	—	—	11.8	13.7

Таблица 2 (окончание)

79.8UN + 20.2ADN	$C_{0.65}H_{3.89}N_{2.6}O_{3.24}$	$1.95H_2O + 0.65CO_2 + 1.3N_2$	1.63	4.59	—	30.4	31.5	32.8	33.7
51NTO + 49ADN	$C_{0.78}H_{2.36}N_{3.15}O_{2.76}$	$1.18H_2O + 0.78CO_2 + 1.57N_2$	1.87	4.72	—	31.8	33.72	34.2	35.6
77NU + 23ADN	$C_{0.73}H_{2.94}N_{2.94}O_{2.94}$	$1.47H_2O + 0.73CO_2 + 1.47N_2$	1.11	2.98	—	11.6	13.54	12.7	14.2
67NG + 33TN	$C_{0.64}H_{2.56}N_{3.44}O_{2.6}$	$1.28H_2O + 0.64CO_2 + 1.72N_2$	1.68	4.46	—	29.5	30.76	30.9	31.8
Lithium metal explosive	$LiC_2H_5N_6O_3$	$0.5Li_2O + 2.5H_2O + 3N_2 + 2C$	1.76	3.60	—	—	—	20.2	20.7
Sodium metal explosive	$NaCH_4N_5O_4$	$0.5Na_2O + 2H_2O + 0.75CO_2 + 2.5N_2 + 0.25C$	1.94	3.70	—	—	—	22.7	22
Potassium metal explosive	$KC_2H_4N_5O_4$	$0.5K_2O + 2H_2O + 0.75CO_2 + 2.5N_2 + 1.25C$	1.92	4.49	—	—	—	31.5	32.2
Calcium metal explosive	$CaC_2H_{12}N_{10}O_5$	$CaO + 4H_2O + CH_4 + 5N_2 + C$	2	5.44	—	—	—	46.7	47.4
Barium metal explosive	$BaC_2H_{12}N_{10}O_5$	$BaO + 4H_2O + CH_4 + 5N_2 + C$	2.3	4.79	—	—	—	35	36.8
Copper metal explosive	$CuC_2N_{11}H_7$	$Cu + 2.33NH_3 + 4.33N_2 + 2C$	1.99	3.33	—	—	—	17.3	17.8
Cadmium metal explosive	$CdC_2H_8N_{12}O_2$	$CdO + H_2O + 2.67NH_3 + 4.67N_2 + 2C$	2.1	4.51	—	—	—	—	32.5
Silver metal explosive	$AgC_2H_5N_6O$	$H_2O + 1.67NH_3 + Ag + 2.17N_2 + 2C$	2.47	2.09	—	—	—	—	6.98
KDNP	$C_6HKN_4O_7$	$0.5K_2O + 0.5H_2O + 3CO_2 + 2N_2 + 3C$	1.95	3.83	—	—	—	24.6	23.4
Strontium metal explosive	$SrC_2H_{12}N_{10}O_5$	$SrO + 4H_2O + 1.33NH_3 + 4.33N_2 + 2C$	2.09	5.04	—	—	—	39.6	40.6
Magnesium metal EXPLO	$MgC_2H_{15}N_{10}O_7$	$MgO + 6H_2O + NH_3 + 4.5N_2 + 2C$	1.68	4.81	—	—	—	34.5	37
Cobalt metal EXPLO	$CoC_{12}H_{19}N_{14}O_4$	$9.5H_2O + CoO + 1.75CO_2 + 7N_2 + 10.25C$	1.84	4.61	—	—	—	34.5	34
Nickle hydrazine nitrate	$NiH_{12}N_8O_6$	$6H_2O + 4N_2 + Ni$	1.7	3.8	—	—	—	22.5	23.1

Примечание. Значения взяты: ¹⁾из [23], ²⁾из [25–27], ³⁾из [25–27], ⁴⁾из [25, 27, 29], ⁵⁾из [20–27].

значения p_d этих неорганических взрывчатых составов с общим отклонением менее 5 % от значений EXPL05.

Давления детонации, предсказанные новой моделью для металлических ВВ, перечисленных в табл. 2, от лития до нитрата гидразина никеля, близки к значениям из EXPL05. Однако использование EXPL05 сталкивается с трудностями при расчете p_d для металлических ВВ — кадмия и серебра — из-за отсутствия в базе данных констант для уравнения состояния ВКВ для этих элементов и таких элементарных продуктов, как оксид серебра и гидроксид кадмия. Поэтому EXPL05 не может точно прогнозировать p_d для некоторых металлсодержащих ВВ. Новая модель успешно вычисляет p_d для ВВ на основе металлического кадмия (32.54 ГПа) и металлического серебра (6.98 ГПа). Более того, как показано в табл. 2, она предсказывает и значения p_d для традиционных первичных ВВ, таких как гремучая ртуть и стифнат свинца, с отклонениями от экспериментальных значений всего 2 и 1.6 % соответственно. Таким образом, новая модель оказывается универсальным инструментом для точного расчета давления детонации различных типов органических и неорганических ВВ.

2.2. Сравнение результатов расчета состава продуктов детонации по новой и другим моделям

Результаты прогнозирования состава ПД по новой и другим моделям представлены в табл. 3. В ней показано также отклонение (Δ) значений p_d от контрольных значений между имеющимися моделями и новой моделью. В таблице приведены также экспериментальные составы ПД, определенные с помощью масс-спектрометрии и хемилюминесцентного анализа [28].

Для тротила, хотя и есть различия в образующихся ПД между экспериментом и новой моделью, значения p_d почти идентичны. Присутствие СО в экспериментальных результатах может быть связано с неполной детонацией углерода, тогда как новая модель предполагает полную его конверсию в СО₂. В случае CL-20 модель [14, 15] и новая модель предсказывают идентичные ПД, но прогноз p_d по новой модели ближе к экспериментальному значению. Аналогично для ВТФ: в модели [17–19] весь углерод преобразуется в СО, а новая модель предполагает полное преобразование в СО₂, отклонение p_d составляет $\Delta = 12$ % для модели [17–19] и близко к 1 % для новой модели. Для РВХ-9502 расчет по EXPL05 показывает отклонение $\Delta = 12$ %, тогда как по новой модели отклонение близко к 1 %. Во взрывчатом веществе 36НТ + 64SRN согласно EXPL05 весь стронций преобразуется в гидроксид стронция, тогда как по новой модели он преобразуется в оксид стронция. Несмотря на различия в прогнозируемых ПД, значения давления детонации близки. В случае ВВ на основе металлического лития согласно EXPL05 весь литий преобразуется в карбонат лития, а по новой модели — в оксид лития, при этом новая модель дает значения p_d , близко соответствующие экспериментальным, и демонстрирует эффективное использование атомов соединений для максимального высвобождения энергии. Таким образом, новая модель обеспечивает достаточно точную и надежную оценку основных продуктов детонации ВВ, с небольшими пропусками некоторых продуктов.

В табл. 4 представлены оценки состава продуктов детонации и результаты расчета теплоты и давления детонации по модели [23] и новой модели. Сравнение показывает, что различия в оценке состава ПД могут влиять на такие параметры, как $Q_{d,max}$, N и P_{ard} , и тем самым на значения p_d . Следовательно, точная идентификация и прогнозирование ПД являются критическими аспектами в новой эмпирической модели. Например, в случае гремучей ртути модель [23] предсказывает образование оксида ртути в ПД, у которого теплота образования (91 кДж/моль) ниже по сравнению с Н₂О и СО₂. Напротив, новая модель предсказывает СО₂ и элементарную ртуть с выделением 334 кал/г, что выше 245 кал/г, предсказанных моделью [23]. Аналогично, анализ ВВ на основе металлического серебра

Таблица 3

Сравнение составов и давлений продуктов детонации, рассчитанных по новой и другим моделям

Модель	Молекулярная формула	ρ , г/см ³	Продукты детонации [20–23, 29]	p_d , ГПа		Δ , %
				[20–29]	новая модель	
Эксперимент	(TNT) C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	1.64	2.15H ₂ O + 0.95CO ₂ + 1.95CO + 1.45N ₂ + 3.95C + 0.32H ₂ + 0.06HCN	21	—	—
Новая модель			2.5H ₂ O + 1.75CO ₂ + 1.5N ₂ + 5.25C	21	20.9	–0.5
Эксперимент	(45%TNT + 55%NG) C _{1.92} H ₃ N _{2.6} O _{2.2}	1.63	H ₂ O + 0.25CO ₂ + 0.7CO + 1.25N ₂ + 0.95C + 0.44H ₂ + 0.09HCN + 0.05NH ₃	20.54	—	—
Новая модель			1.5H ₂ O + 0.35CO ₂ + 1.3N ₂ + 1.57C	20.54	20.72	0.8
Модель [14, 15]	(CL-20)C ₆ N ₁₂ H ₆ O ₁₂	2.035	3H ₂ O + 4.5CO ₂ + 6N ₂ + 1.5C	44.9	42.37	–5.6
Новая модель				44.9	45.4	1.1
Модель [17–19]	(BTF) C ₆ N ₆ O ₆	1.91	6CO + 3N ₂	34.3	35.9	4.6
Новая модель			3CO ₂ + 3N ₂ + 3C	34.3	34	–0.8
Модель [17–19]	C _{2.3} H _{2.23} N _{2.21} O _{2.21} Cl _{0.04} F _{0.13} (PBX-9502)	1.9	2.21CO + 0.09C + 0.13HF + 0.04HCl + 1.1N ₂ + 1.03H ₂	28.5	24.88	–12
Новая модель			0.13HF + 0.04HCl + 1.03H ₂ O + 0.59CO ₂ + 1.1N ₂ + 1.71C	28.5	28.22	–1
EXPLO5	(36HT + 64SRN) C _{0.51} Sr _{0.3} H ₁ N _{2.64} O _{1.8}	2	0.3Sr(OH) ₂ + 0.5CO ₂ + 1.32N ₂ + 0.02H ₂ O	24.42	—	—
Новая модель			0.3SrO + 0.5H ₂ O + 0.5CO ₂ + 1.32N ₂	24.42	24.58	0.6
EXPLO5	LiC ₂ H ₅ N ₆ O ₃	1.76	0.5Li ₂ CO ₃ + 1.48H ₂ O + 2.67N ₂ + 1.48C + 0.66NH ₃	20.19	—	—
Новая модель			0.5Li ₂ O + 2.5H ₂ O + 3N ₂ + 2C	20.19	20.7	2.5

выявляет расхождения между моделью [23] и новой моделью. Модель [23] предсказывает образование оксида серебра, у которого теплота образования (31 кДж/моль) ниже по сравнению с H₂O (242 кДж/моль). Напротив, новая модель предсказывает образование H₂O и элементарного серебра с выделением 56 кал/г, что выше 24.8 кал/г, предсказанных моделью [23]. Кроме того, анализ характеристик ВВ на основе меди, свинца, кобальта и никеля с использованием новой модели показывает близкое соответствие значений p_d эталонным данным, в отличие от модели [23].

Таблица 4

Сравнение результатов расчета по модели [23] и новой модели

Модель	Молекулярная формула	ρ , г/см ³	Продукты детонации	N , мол/г	$Q_{d,max}$, кал/г	Pard	p_d , ГПа		Δ , %
							[20–29]	новая модель	
Модель [23]	$\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$	4.4	$\text{HgO} + 0.5\text{CO}_2 + \text{N}_2 + 1.5\text{C}$	0.0053	245	3.06	26.1	21.5	–17
Новая модель			$\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{C} + \text{Hg}$	0.007	334	4	26.1	25.6	–2
Модель [23]	$\text{AgC}_2\text{H}_5\text{N}_6\text{O}$	2.47	$0.5\text{Ag}_2\text{O} + 0.5\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + 3\text{N}_2 + \text{C}$	0.018	24.8	1.64	6.7	4.82	15.6
Новая модель			$\text{H}_2\text{O} + 1.67\text{NH}_3 + \text{Ag} + 2.17\text{N}_2 + 2\text{C}$	0.0204	56	2.09	6.7	6.98	4.1
Модель [23]	$\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_{32}\text{N}_{28}\text{O}_4$	1.75	$\text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CH}_4 + 4\text{NH}_3 + 12\text{N}_2$	0.0332	1 532	4.36	32.8	28.2	–13
Новая модель			$4\text{H}_2\text{O} + 4\text{CH}_4 + 2.67\text{NH}_3 + 12.67\text{N}_2 + 2\text{Cu}$	0.0351	1 573	4.52	32.8	32.6	–0.6
Модель [23]	$\text{PbC}_6\text{HN}_3\text{O}_8$	3.06	$\text{PbO}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O} + 2.75\text{CO}_2 + 1.5\text{N}_2 + 3.25\text{C}$	0.0105	340	3.3	24	21	–12.5
Новая модель			$0.5\text{H}_2\text{O} + 3.75\text{CO}_2 + 1.5\text{N}_2 + \text{Pb} + 2.5\text{C}$	0.0128	404	3.84	24	23.6	–1.6
Модель [23]	$\text{CoC}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_{14}\text{O}_4$	1.84	$\text{CoO} + 6.5\text{CO}_2 + 4.5\text{CH}_4 + 7\text{N}_2 + 0.5\text{C}_2\text{H}_2$	0.028	1 854	4.49	34.5	32.6	–5.3
Новая модель			$9.5\text{H}_2\text{O} + \text{CoO} + 1.75\text{CO}_2 + 7\text{N}_2 + 10.25\text{C}$	0.0284	1 991	4.61	34.5	34	–1.4
Модель [23]	$\text{NiH}_{12}\text{N}_8\text{O}_6$	1.7	$0.5\text{Ni}_2\text{O}_3 + 4.5\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + 3.5\text{N}_2$	0.032	796	3.49	22.5	19.7	–12.4
Новая модель			$6\text{H}_2\text{O} + 4\text{N}_2 + \text{Ni}$	0.036	860	3.8	22.5	23.1	2.6

В конечном счете новая модель, которая позволяет оценивать максимальную теплоту реакции, расставлять приоритеты в иерархии теплоты образования (от высокой к низкой) и оптимизировать использование кислорода, обеспечивает более надежные значения давления детонации по сравнению с существующими моделями. Этот эмпирический подход точно предсказывает основные продукты детонации ВВ, что облегчает проектирование экологически чистых ВВ за счет повышенного содержания кислорода. В органических ВВ риск неполной детонации или недостаточного количества кислорода, приводящего к выбросу токсичного угарного газа, подчеркивает важность оптимизации содержания кислорода в составе. Для некоторых неорганических ВВ выброс токсичных тяжелых металлов, таких как свинец и ртуть, после детонации можно смягчить, заменив их менее вредными альтернативными, такими как калий и барий, при сохранении характеристик.

Эта модель оптимизирует разработку экологически чистых ВВ, уменьшая зависимость от сложного синтеза и повышая безопасность лабораторных работ за счет минимизации несчастных случаев от обращения с ВВ.

ВЫВОДЫ

Подводя итог, отметим, что это исследование представляет собой значительный прогресс в разработке простой эмпирической модели расчета давления детонации для широкого спектра ВВ. Новая модель использует максимальную теплоту реакции для определения приоритетов продуктов детонации на основе иерархии теплоты образования и минимального потребления кислорода. Этот подход обеспечивает достоверность значений давления детонации по сравнению с существующими моделями. Установлена степенная связь между параметром детонации и давлением, подкрепленная высоким коэффициентом детерминации $R^2 = 0.96$, что указывает на сильную прогностическую способность. Проверка по моделям [14, 15], [17–19], [23], EXPLO5 и экспериментальным данным подтверждает надежность новой модели и демонстрирует ее превосходную точность и удобство.

Более того, сравнительный анализ продуктов детонации подчеркивает ориентированность модели на характеристики детонации. В настоящее время модель выступает в качестве надежного инструмента для оценки давления детонации недавно синтезированных ВВ, заменяя необходимость в сложном компьютерном моделировании. Ее простота и точность позволяют ученым быстро и надежно прогнозировать давление детонации, облегчая тем самым разработку экологически чистых, высокопроизводительных ВВ в научно-исследовательских и опытно-конструкторских работах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы не имеют финансовых интересов или финансирования от какой-либо организации, а также нефинансовых интересов, которые можно было бы раскрыть в этой статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Keshavarz M. H., Klapötke T. M.** Energetic Compounds: Methods for Prediction of their Performance. — 2nd ed. — Walter de Gruyter GmbH, 2020.
2. **Klapötke T. M.** Chemistry of High-energy Materials. — 6th ed. — Walter de Gruyter GmbH, 2022.
3. **Akhavan J.** The Chemistry of Explosives. — 4 ed. — Roy. Soc. of Chem., 2022.
4. **Cooper P. W.** Explosives Engineering. — John Wiley & Sons, 2018.
5. **Sučeska M.** Test Methods for Explosives. — New York: Springer, 2012.
6. **Mader C. L.** Numerical Modeling of Explosives and Propellants. — CRC Press, 2007.
7. **Jeremić R., Bogdanov J.** Development of a new model for the calculation of the detonation parameters of high explosives // J. Serb. Chem. Soc. — 2012. — V. 77, N 3. — P. 371–380. — DOI: 10.2298/JSC101206163J.
8. **Mader C. L.** Detonation properties of condensed explosives computed using the Becker–Kistiakowsky–Wilson equation of state. — Los Alamos Scient. Lab. of the Univ. of California, 1963.
9. **Politzer P., Murray J. S.** The role of product composition in determining detonation velocity and detonation pressure // Centr. Eur. J. Energ. Mater. — 2014. — V. 11, N 4. — P. 459–474.
10. **Politzer P., Murray J. S.** Some perspectives on estimating detonation properties of C, H, N, O compounds // Centr. Eur. J. Energ. Mater. — 2011. — V. 8, N 3. — P. 209–220.

11. **Zhou X. X., Yu Y. Z.** Estimating detonation velocity and detonation pressure of CHNO explosives from gas coefficient // *Kōgyō Kayaku* (Japan). — 1991. — V. 52, N 4. — P. 251–259.
12. **Keshavarz M. H., Motamedoshariati H., Moghayadnia R., Nazari H. R., Azarniamehraban J.** A new computer code to evaluate detonation performance of high explosives and their thermochemical properties, part I // *J. Hazard. Mater.* — 2009. — V. 172, N 2-3. — P. 1218–1228. — DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.128.
13. **Keshavarz M. H., Zamani A., Shafiee M.** Predicting detonation performance of CHNOFCl and aluminized explosives // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2014. — V. 39, N 5. — P. 749–754. — DOI: 10.1002/prop.201300169.
14. **Kamlet M. J., Jacobs S. J.** Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C–H–N–O explosives // *J. Chem. Phys.* — 1968. — V. 48, N 1. — P. 23–35. — DOI: 10.1063/1.1667908
15. **Kamlet M. J., Dickinson C.** Chemistry of detonations. III. Evaluation of the simplified calculational method for Chapman–Jouguet detonation pressures on the basis of available experimental information // *J. Chem. Phys.* — 1968. — V. 48, N 1. — P. 43–50. — DOI: 10.1063/1.1667939.
16. **Xiong W.** A simple method for calculating detonation parameters of explosives // *J. Energ. Mater.* — 1985. — V. 3, N 4. — P. 263–277. — DOI: 10.1080/07370658508012341.
17. **Keshavarz M. H.** Theoretical prediction of detonation pressure of CHNO high energy materials // *Indian J. Eng. Mater. Sci.* — 2007. — V. 14. — P. 77–80.
18. **Keshavarz M. H., Pouretedal H. R.** An empirical method for predicting detonation pressure of CHNOFCl explosives // *Thermochim. Acta.* — 2004. — V. 414, N 2. — P. 203–208. — DOI: 10.1016/j.tca.2003.11.019.
19. **Keshavarz M. H., Mofrad R. T., Poor K. E., Shokrollahi A., Zali A., Yousefi M. H.** Determination of performance of non-ideal aluminized explosives // *J. Hazard. Mater.* — 2006. — V. 137, N 1. — P. 83–87. — DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.02.048.
20. **Wang Y., Zhang J., Su H., Li S., Zhang S., Pang S.** A simple method for the prediction of the detonation performances of metal-containing explosives // *J. Phys. Chem. A.* — 2014. — V. 118, N 25. — P. 4575–4581. — DOI: 10.1021/jp502857d.
21. **Sučeska M.** Calculation of detonation parameters by EXPLO5 computer program // *Mater. Sci. Forum.* — 2004. — V. 465–466. — P. 325–330. — DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.465-466.325.
22. **Sučeska M.** EXPLO5, version 6.01. — Brodarski Institute, Zagreb, Croatia, 2013.
23. **Sivapirakasam S. P., Venu Kumar N., Jeyabalaganesh G., Nagarjuna K.** Простой метод расчета скорости детонации органических, неорганических и смесевых взрывчатых веществ // *Физика горения и взрыва.* — 2021. — Т. 57, № 6. — С. 101–111. — DOI: 10.15372/FGV20210612. — EDN: GDDBQV.
24. **Linstrom P. J., Mallard W. G.** The NIST Chemistry WebBook: A chemical data resource on the internet // *J. Chem. Eng. Data.* — 2001. — V. 46, N 5. — P. 1059–1063. — DOI: 10.1021/je000236i.
25. **Jafari M., Keshavarz M. H.** A simple method for calculating the detonation pressure of ideal and non-ideal explosives containing aluminum and ammonium nitrate // *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* — 2017. — V. 14, N 4. — P. 966–983. — DOI: 10.22211/cejem/78087.
26. **Politzer P., Murray J. S.** The Kamlet–Jacobs parameter φ : A measure of intrinsic detonation potential // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2019. — V. 44, N 7. — P. 844–849. — DOI: 10.1002/prop.201900002.
27. **Hobbs M. L., Baer M. R.** Calibrating the BKW-EOS with a large product species data base and measured C–J properties // *Proc. X Symp. (Int.) on Detonation*, Boston, MA, 1993. — P. 409–418.
28. **Volk F., Schedlbauer F.** Energy output of insensitive high explosives by measuring the detonation products // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 1993. — V. 18, N 6. — P. 332–336. — DOI: 10.1002/prop.19930180605.

29. **Dobratz B. M.** LLNL explosives handbook: properties of chemical explosives and explosives and explosive simulants. — Lawrence Livermore Nat. Lab., Livermore, CA (United States), 1981.

Поступила в редакцию 12.04.2024.

Принята к публикации 21.08.2024.
