

УДК 662.215

ПРОСТОЙ МЕТОД РАСЧЕТА СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ, НЕОРГАНИЧЕСКИХ И СМЕСЕВЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

S. P. Sivapirakasam¹, N. Venu Kumar¹, G. Jeyabalaganesh¹, K. Nagarjuna²

¹Лаборатория промышленной безопасности, Национальный технологический институт, Тируччираппалли, Тамилнад, Индия 620015, spshivam@nitt.edu, vknannapaneni@gmail.com, jeyabalaganesh@gmail.com

²Центр передовых исследований высокоэнергетических материалов, Университет Хайдарабада, Хайдарабад, Индия 500046, nagarjunakommu@gmail.com

Предложен метод оценки скорости детонации любых органических и неорганических взрывчатых веществ. Отличительной особенностью метода является использование единого уравнения для всех веществ. Состав продуктов детонации взрывчатого вещества оценивается с помощью некоторого разумного набора правил, которые учитывают содержание кислорода в исходном веществе, а также количество тепла, выделяющегося при разложении. Результаты, полученные с помощью нового метода, хорошо согласуются с данными имеющихся экспериментов, с результатами расчета скорости детонации по модели BKWN с помощью компьютерной программы EXPLO5, а также с результатами расчетов другими методами. Новая модель оказалась надежной для оценки скорости детонации стандартных органических взрывчатых веществ и взрывчатых веществ низкой плотности. Полученные значения показали минимальное отклонение от экспериментальной скорости детонации по сравнению с другими подобными эмпирическими моделями. Поэтому предложенный метод расчета скорости детонации может выступать альтернативой дорогостоящим компьютерным программам при прогнозировании скорости детонации любых новых взрывчатых веществ.

Ключевые слова: скорость детонации, продукты детонации, теплота взрыва.

DOI 10.15372/FGV20210612

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом открытие и разработка новых, отвечающих требованиям времени взрывчатых веществ (ВВ) становится все более сложным и трудоемким процессом. Разработанные в последние годы энергетические материалы и ВВ больше не ограничиваются элементами С, Н, N, O, а содержат и другие элементы, необходимые для достижения высокой эффективности. Когда новое ВВ разрабатывается или синтезируется, одним из основных параметров, требующихся для оценки его

эффективности, является скорость детонации [1]. Экспериментальная оценка скорости детонации новых ВВ — процедура не только дорогостоящая, но и крайне небезопасная в силу высокой чувствительности ВВ и бурного протекания реакции.

Теоретическое предсказание скорости детонации проводилось с помощью методов, предложенных в работах [2–6], а также таких компьютерных программ, как RUBY [7], СНЕЕТАН [8] и EXPLO5 [9]. Однако эти модели и компьютерные программы имеют определенные ограничения. Метод Камлета — Джекобса [2] использовался для органических ВВ, содержащих атомы С, Н, N, O, и продемонстрировал хорошие результаты для ВВ плотностью более 1 г/см³. В модели Ротстейна [3] учитывается не только состав, но и структура органических ВВ. Эмпирический метод для определения скорости детонации органических ВВ любой плотности разработан в [5]. Позднее

© Sivapirakasam S. P.¹, Venu Kumar N.¹, Jeyabalaganesh G.¹, Nagarjuna K.², 2021.

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

²Advanced Center of Research in High Energy Materials, University of Hyderabad, Hyderabad, India 500046, nagarjunakommu@gmail.com.

этот метод был модифицирован, а область применения расширена до ВВ, содержащих атомы алюминия и галогенов [6]. В работе [10] на основе уравнения Камлета построена простая модель для ВВ, имеющих в своем составе атомы металлов. EXPLO5 — это относительно недавно разработанная коммерческая компьютерная программа для расчета детонационных свойств ВВ, база данных которой включает в себя 38 элементов периодической системы.

Скорость детонации ВВ зависит в основном от плотности, теплоты взрыва, средней молекулярной массы образующихся при детонации газообразных продуктов и количества молей этих продуктов. Важным этапом расчета скорости детонации является определение состава продуктов детонации на основе схемы реакций. При изменении состава продуктов детонации изменяется и скорость детонации. Для определения продуктов детонации органических ВВ и оценки их состава существуют различные правила, такие как правила Кистяковского — Вильсона [11], модифицированные правила Кистяковского — Вильсона [12], правила Спрингалла — Робертса [13]. Правила разложения ВВ, содержащих атомы алюминия и галогенов, были предложены в работе [6]. Для предсказания продуктов детонации неорганических ВВ можно использовать компьютерные программы типа EXPLO5. Однако простых правил для расчета вручную не существует.

В данной работе предпринята попытка разработать простой метод и единое уравнение для расчета скорости детонации (путем оценки состава продуктов детонации) органических и неорганических ВВ. Проведено сравнение скоростей детонации, полученных с помощью нового метода, со скоростями детонации: 1) рассчитанными по уравнению Беккера — Кистяковского — Вильсона (модель ВКWN) для ВВ, содержащих атомы щелочных/щелочно-земельных металлов или галогенов, а также для органических и смесевых ВВ; 2) рассчитанными другими эмпирическими методами для стандартных ВВ; 3) экспериментально измеренными и рассчитанными разными методами для ВВ низкой плотности.

1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

При детонации ВВ энергия выделяется в основном в виде тепла в результате протекающей реакции разложения и сопровождается дви-

жением газообразных продуктов детонации с высокой скоростью. При полном* сгорании вещества высвобождается максимальное количество тепла. Предлагаемый метод предполагает полное сгорание исходного вещества, а путь разложения выбирается таким, чтобы тепловой эффект реакции был максимальным. Такой подход позволяет, следуя очень простым правилам, определить продукты разложения ВВ любого типа.

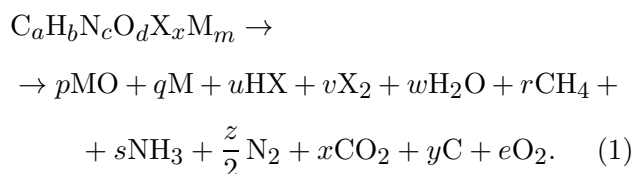
- При определении элемента, который будет окисляться в первую очередь (с выделением тепла и образованием продуктов детонации), приоритет имеют наиболее реакционноспособные элементы вещества (металлы).
- Если в составе ВВ присутствует атом какого-нибудь галогена, то образуется молекула HX , где X — соответствующий галоген. Однако, если количества атомов водорода не хватает, образуется молекула X_2 .
- Атомы водорода окисляются до H_2O , но если атомов кислорода недостаточно, то оставшиеся атомы водорода участвуют в образовании CH_4 , а затем NH_3 .
- Из оставшихся атомов азота образуется молекулярный азот (N_2).
- В зависимости от наличия кислорода из атомов углерода образуется либо CO_2 , либо C .
- Если после окисления всех элементов исходного вещества остаются атомы кислорода, то из них образуется молекулярный кислород (O_2).

Чтобы рассчитать предлагаемым методом скорость детонации любого нового ВВ, необходимо представить его элементный состав в следующем виде: $C_aH_bN_cO_dX_xM_m$, где M — любой металл (щелочной, щелочно-земельный или переходный), X — галоген, C — углерод, H — водород, N — азот, O — кислород, нижние индексы a, b, c, d, x, m — число соответствующих атомов. Метод Камлета — Джекобса базируется на предположении, что продукты детонации ВВ, содержащих атомы C, H, N, O , включают в себя только четыре вещества ($H_2O, CO_2,$

* Далее под полным сгоранием будем понимать протекание всех реакций с максимальным выделением тепла.

N_2 , C), а в методе из работы [5] предполагается, что атомы углерода преимущественно окисляются до CO, а не до CO_2 . Наш метод предполагает, что при полном сгорании атомов углерода образуется CO_2 (при наличии достаточного количества атомов кислорода). Порядок окисления элементов и, соответственно, образования ими продуктов детонации определяется следующим рядом: $M > X > H > N > C$. При этом состав продуктов детонации зависит от иерархии тепловых эффектов, сопровождающих образование продуктов, поскольку эта иерархия заложена в порядок предложенных правил.

Согласно предложенному методу из любого вещества могут образоваться следующие продукты разложения:



Значения коэффициентов $p, q, r, s, u, v, w, e, x, y, z$ зависят от теплоты образования продуктов, кислородного баланса и содержания водорода в исходном соединении.

В данной работе оценивается состав продуктов разложения неорганических, органических* и смесевых ВВ. Продукты разложения различных неорганических и органических ВВ, определенные согласно предложенному набору правил, приведены в табл. 1. Зная состав продуктов разложения, можно рассчитать параметры, необходимые для расчета скорости детонации: количество молей образующихся при детонации газообразных продуктов (N), их среднюю молекулярную массу (M), удельную теплоту взрыва (Q_d). Величина Q_d определяется как изменение энтальпии в ходе реакции в расчете на единицу массы ВВ [6]:

$$Q_d = \frac{\Delta H_F(\text{ПД}) - \Delta H_F(\text{ИВ})}{\text{молекулярная масса ВВ}}, \quad (2)$$

где ПД — продукты детонации, ИВ — исходные вещества.

Чтобы проверить предложенный метод, были рассчитаны скорости детонации целого

* Авторы используют термины «органические/неорганические» и другие ВВ в зависимости от их состава (см. таблицы). Несмотря на то, что подобное разделение не совсем корректно, редакция не стала менять эту терминологию.

ряда ВВ (органических, неорганических и смесевых) и проведено сравнение с соответствующими значениями, рассчитанными на основе уравнения состояния Беккера — Кистяковского — Вильсона (с помощью версии 6 компьютерной программы EXPLO5).

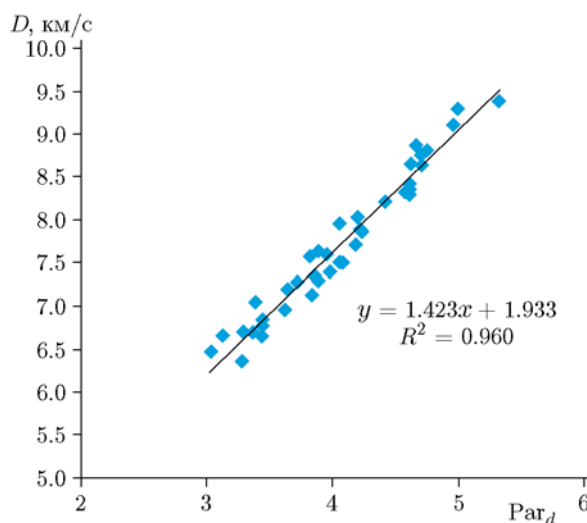
2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из рисунка следует, что между скоростью детонации D и комбинацией параметров детонации $\rho N^{0.5} M^{0.25} Q_d^{0.25} = \text{Par}_d$ существует линейная корреляция, описываемая уравнением

$$D = 1.423\text{Par}_d + 1.933.$$

Здесь плотность ρ измеряется в $\text{кг}/\text{м}^3$, число молей газообразных продуктов N — в моль/г, теплота взрыва Q_d — в кал/г. Если изменить единицы измерения этих параметров, то изменится и рассчитываемое значение скорости детонации, т. е. уравнение (2) перестанет работать. Коэффициент детерминации, равный квадрату коэффициента корреляции, оказался довольно высоким: $R^2 = 0.96$.

В случае неорганических ВВ предсказать продукты детонации намного сложнее, чем в случае органических ВВ. Для ВВ, имеющих в своем составе атомы металлов, помимо воды и углекислого газа основными продуктами детонации, при образовании которых выделяется тепло, могут быть карбонаты, гидриды, гидроксиды, нитраты, нитриды и оксиды соответствующих металлов. Если сравнить



Корреляция между значениями параметра детонации и экспериментально измеренными скоростями детонации

Таблица 1

Сравнение результатов расчета скорости детонации с экспериментальными данными

Взрывчатое вещество	Брутто-формула	Продукты детонации	ρ , г/см ³	Параметр детонации	D , км/с	
					эксперимент	новый метод
Неорганические ВВ						
PF*	$C_6H_2N_3O_6F$	$HF + 0.5H_2O + 2.75CO_2 + 1.5N_2 + 3.25C$	1.83	4.08	7.5	7.75
TFENA*	$C_2H_3N_2O_2F_3$	$3HF + CO_2 + C + N_2$	1.52	3.44	6.65	6.83
LX-11*	$C_{1.61}H_{2.53}N_{2.16}O_{2.16}F_{0.7}$	$0.7HF + 0.91H_2O + 0.62CO_2 + 1.08N_2 + 0.99C$	1.87	4.6	8.32	8.47
PBX-9502*	$C_{2.3}H_{2.23}N_{2.21}O_{2.21}Cl_{0.04}F_{0.13}$	$0.13HF + 0.04HCl + 1.03H_2O + 0.59CO_2 + 1.1N_2 + 1.71C$	1.9	4.2	7.71	7.91
PBX-9408*	$C_{1.43}H_{2.78}N_{2.57}O_{2.68}Cl_{0.03}P_{0.01}$	$0.005P_2O_3 + 0.03HCl + 1.37H_2O + 0.65CO_2 + 1.28N_2 + 0.78C$	1.84	4.73	8.78	8.67
PBX-9010*	$C_{1.39}H_{2.43}N_{2.43}O_{2.43}Cl_{0.09}F_{0.26}$	$0.26HF + 0.09HCl + 1.04H_2O + 1.21N_2 + 0.7CO_2 + 0.69C$	1.78	4.59	8.36	8.47
LX-09*	$C_{1.43}H_{2.74}N_{2.59}O_{2.72}F_{0.02}$	$0.02HF + 1.36H_2O + 0.68CO_2 + 1.3N_2 + 0.75C$	1.84	4.76	8.81	8.7
LX-07*	$C_{1.48}H_{2.62}N_{2.43}O_{2.43}F_{0.35}$	$0.35HF + 1.14H_2O + 1.21N_2 + 0.64CO_2 + 0.84C$	1.86	4.7	8.64	8.62
65RDX + 35TFNA*	$C_{1.54}H_{2.64}N_{2.2}O_{2.49}F_{0.44}$	$0.44HF + 1.1H_2O + 0.69CO_2 + 1.1N_2 + 0.85C$	1.75	4.44	8.22	8.25
60NM + 40UP*	$C_{1.2}H_{4.5}N_{1.43}O_{3.3}Cl_{0.23}$	$0.23HCl + 2.13H_2O + 0.59CO_2 + 0.71N_2 + 0.61C$	1.3	3.37	6.7	6.73
Дестекс*	$C_{2.79}H_{2.31}N_{0.98}O_{1.97}Al_{0.69}$	$0.34Al_2O_3 + 0.95H_2O + 0.104CH_4 + 0.49N_2 + 2.69C$	1.68	3.14	6.65	6.4
Трионал*	$C_{2.46}H_{1.76}N_{1.06}O_{2.11}Al_{0.74}$	$0.37Al_2O_3 + 0.88H_2O + 0.06CO_2 + 0.53N_2 + 2.4C$	1.72	3.04	6.47	6.26
67.8TNT + 32.2Al*	$C_2H_{1.49}N_{1.89}O_{1.79}Al_{1.19}$	$0.596Al_2O_3 + 0.3725CH_4 + 0.945N_2 + 1.62C$	1.89	3.38	7.05	6.75
Органические ВВ						
TNAG #	$C_3H_4N_4O_6$	$2H_2O + 2CO_2 + 2N_2 + 1C$	1.76	4.62	8.66	8.51
Гексоген#	$C_3H_6N_6O_6$	$3H_2O + 1.5CO_2 + 3N_2 + 1.5C$	1.8	4.7	8.75	8.62
Октоген#	$C_4H_8N_8O_8$	$4H_2O + 2CO_2 + 4N_2 + 2C$	1.9	4.89	9.1	8.89
ТЭН#	$C_5H_8N_4O_{12}$	$4H_2O + 4CO_2 + 2N_2 + C$	1.77	4.61	8.3	8.49
FOX-7#	$C_2H_4N_4O_4$	$2H_2O + CO_2 + 2N_2 + C$	1.89	4.66	8.86	8.57
ВТФ#	$C_6N_6O_6$	$3CO_2 + 3N_2 + 3C$	1.901	4.61	8.42	8.49
Тетрил#	$C_7H_5N_5O_8$	$2.5H_2O + 2.75CO_2 + 2.5N_2 + 4.25C$	1.61	3.81	7.58	7.36
Пикриновая кислота#	$C_6H_3N_3O_7$	$1.5H_2O + 2.75CO_2 + 1.5N_2 + 3.25C$	1.7	3.86	7.35	7.43

Продолжение таблицы 1

Взрывчатое вещество	Брутто-формула	Продукты детонации	ρ , г/см ³	Параметр детонации	D , км/с	
					эксперимент	новый метод
Органические ВВ						
TNB [#]	C ₆ H ₃ N ₃ O ₆	1.5H ₂ O + 2.25CO ₂ + 1.5N ₂ + 3.75C	1.64	3.72	7.27	7.22
Тринитро-анилин [#]	C ₆ H ₄ N ₄ O ₆	2H ₂ O + 2CO ₂ + 2N ₂ + 4C	1.72	3.89	7.3	7.46
TATB [#]	C ₆ H ₆ N ₆ O ₆	3H ₂ O + 1.5CO ₂ + 3N ₂ + 4.5C	1.895	4.23	7.86	7.96
HNS [#]	C ₁₄ H ₆ N ₆ O ₁₂	3H ₂ O + 4.5CO ₂ + 3N ₂ + 9.5C	1.74	3.84	7.13	7.39
Тротил [#]	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	2.5H ₂ O + 1.75CO ₂ + 1.5N ₂ + 5.25C	1.64	3.61	6.95	7.07
TNM [#]	CN ₄ O ₈	CO ₂ + 2N ₂ + 3O ₂	1.637	3.28	6.36	6.6
DEGN [*]	C ₄ H ₈ N ₂ O ₇	4H ₂ O + 1.5CO ₂ + N ₂ + 2.5C	1.38	3.45	6.767	6.84
EXPD [*]	C ₆ H ₆ N ₄ O ₇	3H ₂ O + 2CO ₂ + 2N ₂ + 4C	1.55	3.46	6.85	6.85
APD [*]	C ₆ H ₆ N ₄ O ₇	3H ₂ O + 2CO ₂ + 2N ₂ + 4C	1.48	3.3	6.7	6.63
HNB [*]	C ₆ N ₆ O ₁₂	6CO ₂ + 3N ₂	1.97	5.01	9.3	9.06
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	1.713	4.2	8.03	7.91
Циклотол [*]	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	7.95	7.72
CL-20 [*]	C ₆ N ₁₂ H ₆ O ₁₂	3H ₂ O + 4.5CO ₂ + 6N ₂ + 1.5C	2.035	5.33	9.39	9.52
DIPM [*]	C ₁₂ H ₆ N ₈ O ₁₂	3H ₂ O + 4.5CO ₂ + 4N ₂ + 7.5C	1.76	3.98	7.4	7.6
DIPAM [*]	C ₁₂ H ₆ N ₈ O ₁₂	3H ₂ O + 4.5CO ₂ + 4N ₂ + 7.5C	1.79	4.07	7.5	7.72
COMP-C-3 [*]	C _{1.9} H _{2.83} N _{2.34} O _{2.6}	1.4H ₂ O + 0.6CO ₂ + 1.17N ₂ + 1.3C	1.6	3.89	7.63	7.47
COMP-B-3 [*]	C _{2.04} H _{2.5} N _{2.15} O _{2.68}	1.25H ₂ O + 0.72CO ₂ + 1.1N ₂ + 1.32C	1.72	4.24	7.89	7.96
ABH [*]	C ₂₄ H ₆ N ₁₄ O ₂₄	3H ₂ O + 10.5CO ₂ + 7N ₂ + 13.5C	1.78	4.09	7.6	7.75
ABH [*]	C ₂₄ H ₆ N ₁₄ O ₂₄	3H ₂ O + 10.5CO ₂ + 7N ₂ + 13.5C	1.64	3.77	7.2	7.3

*Данные из работы [6], # — из работы [14].

все возможные продукты детонации, то при расходовании одного атома кислорода больше всего тепла выделяется при образовании оксидов металлов. Поэтому в нашем методе, чтобы максимизировать тепловой эффект реакции, в первую очередь предусматривается окисление атомов металлов с образованием оксидов. Так, например, из табл. 1 видно, что в случае ВВ, содержащих алюминий, первым образуется оксид алюминия. После окисления алюминия в ситуации, когда имеются только атомы С, Н, N, приоритет отдается образованию СН₄, поскольку в этой реакции выделяется больше тепла, чем при образовании NH₃. При детонации ВВ, содержащих атомы галогенов, могут образовываться очень разные продукты, так

как галогены реагируют не только с углеродом и водородом, но и с кислородом. Из табл. 1 видно, что среди множества вариантов были выбраны соединения с водородом (с общей формулой НХ), поскольку при их образовании выделяется больше всего тепла.

Метод Камлета — Джекобса предполагает, что при детонации ВВ, состоящих из атомов С, Н, N, O, продукты могут включать в себя только N₂, H₂O, CO₂, C. Тогда как в работе [5] предполагается, что атомы кислорода расходуются на образование сначала H₂O, затем CO и только потом CO₂, при этом из атомов азота тоже образуется только N₂. В данной работе для определения состава продуктов детонации использовался следующий критерий:

в процессе разложения исходного вещества образуются те продукты детонации, для которых этот процесс сопровождается высвобождением максимального количества тепла. На основе этого критерия предложен следующий порядок образования продуктов детонации: H_2O , CO_2 , CH_4 , NH_3 , N_2 , C , H_2 , O_2 . В нашем методе атомы кислорода сначала расходуются на образование H_2O . Оставшиеся атомы кислорода идут на окисление атомов углерода. При этом образуется CO_2 , а не CO , так как при расходовании одного атома кислорода тепла выделяется больше именно при образовании CO_2 . Если атомов кислорода не хватает для того, чтобы окислить все атомы водорода до H_2O , то оставшиеся атомы водорода расходуются на образование сначала CH_4 , а затем NH_3 . После этого из оставшихся атомов азота образуется N_2 . Если атомов кислорода недостаточно для окисления всех атомов углерода до CO_2 , то избыток атомов углерода остается в конденсированном состоянии. Для скоростей детонации, представленных в табл. 1, было рассчитано их относительное отклонение от соответствующих экспериментальных данных, его среднее значение составило 1.97 %.

Для некоторых смесевых ВВ, а также ВВ, содержащих атомы металлов (щелочных, щелочно-земельных, переходных) или галогенов, в литературе нет (или практически нет) измеренных значений скорости детонации. Поэтому для таких веществ результаты расчета предложенным в данной работе методом сравнивались с расчетами по модели ВКВН с использованием компьютерной программы EXPLO5 (табл. 2). Несмотря на то, что составы продуктов детонации, предсказываемые двумя этими подходами, отличаются, итоговые значения скорости детонации близки друг к другу. В данной работе рассматривались ВВ, содержащие атомы щелочных (Li, Na, K), щелочно-земельных (Ca, Sr, Ba) и переходных (Cu, Al) металлов. При разложении ВВ, содержащих атомы металлов, может образовываться большое количество разных продуктов разложения. Неполный их перечень включает в себя оксиды, карбонаты, гидриды и нитраты соответствующих металлов. Тем не менее в предложенном методе было учтено, что приоритет отдается тому продукту, который образуется с наибольшим выделением тепла. По этой причине, как видно из табл. 2, при разложении всех рассмотренных ВВ, содержа-

щих атомы металлов, в первую очередь образовывался оксид соответствующего металла. Для ряда ВВ, содержащих атомы металлов ($CaC_2H_{12}N_{10}O_5$, $BaC_2H_{12}N_{10}O_5$, $CuC_2N_{11}H_7$, $C_{2.79}H_{2.31}N_{0.98}O_{1.97}Al_{0.69}$), при расчете по новому методу в составе продуктов детонации оказывается CH_4 . Это связано с тем, что атомов кислорода, оставшихся после окисления атомов металлов, уже недостаточно для окисления всех атомов водорода до H_2O . Если ВВ содержит атомы двух разных металлов, то сначала образуется тот оксид, при образовании которого выделяется больше тепла. Так, например, в случае представленного в табл. 2 смесевое ВВ, состоящее из азидата натрия и нитрата стронция, сначала образуется оксид стронция (SrO), поскольку при его образовании выделяется больше тепла, чем при образовании оксида натрия (Na_2O). В случае ВВ, содержащих атомы галогенов, в соответствии с предложенным методом сначала образуются молекулы HX . Если ВВ содержит атомы двух галогенов (как, например, PBX-9010 и PBX-9502 из табл. 2), то в первую очередь образуется HF , поскольку выделяется больше тепла, а не HCl . Для скоростей детонации, представленных в табл. 2, было рассчитано их относительное отклонение от значений, вычисленных по модели ВКВН с помощью компьютерной программы EXPLO5, среднее его значение составило 3.65 %.

3. СРАВНЕНИЕ С ДРУГИМИ ЭМПИРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

На данный момент существует несколько эмпирических методов расчета скорости детонации органических ВВ [2–5, 15]. Полученные с помощью этих методов значения скорости детонации стандартных ВВ вместе с экспериментально измеренными представлены в табл. 3. Для каждого метода рассчитано среднее значение относительного отклонения от экспериментальных данных. Наиболее простыми и легкими в применении являются метод Камлета — Джекобса и метод, предложенный в работе [5]. Скорости детонации, рассчитанные этими методами, в среднем отличаются от экспериментальных на 2.08 и 2.79 % соответственно. Метод, предложенный в данной работе, тоже дает достаточно точные результаты для стандартных ВВ: в среднем отличие от экспериментальных составляет 2.47 %.

Из табл. 4 следует, что в случае ВВ низкой плотности наш метод работает лучше метода

Таблица 2

Сравнение значений скорости детонации, рассчитанных по модели ВКWN и новым методом

Взрывчатое вещество	Брутто-формула	Продукты детонации	ρ , г/см ³	Параметр детонации	D, км/с	
					модель ВКWN	новый метод
Щелочные ВВ						
Lithium metal explosive	$\text{LiC}_2\text{H}_5\text{N}_6\text{O}_3^*$	$0.5\text{Li}_2\text{O} + 2.5\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2 + 2\text{C}$	1.76	3.61	7.54	7.06
Sodium metal explosive	$\text{NaCH}_4\text{N}_5\text{O}_4^*$	$0.5\text{Na}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + 0.75\text{CO}_2 + 2.5\text{N}_2 + 0.25\text{C}$	1.94	3.70	6.99	7.21
Potassium metal explosive	$\text{KC}_2\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_4^*$	$0.5\text{K}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + 0.75\text{CO}_2 + 2.5\text{N}_2 + 1.25\text{C}$	1.92	4.49	8.33	8.32
35HT + 65KN	$\text{C}_{0.5}\text{K}_{0.64}\text{H}_{1.264}\text{N}_{2.64}\text{O}_{1.92}^{\S}$	$0.32\text{K}_2\text{O} + 0.5\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{CO}_2 + 1.32\text{N}_2 + 0.05\text{O}_2$	1.74	3.02	6.52	6.23
55GN + 45KN	$\text{C}_{0.45}\text{K}_{0.45}\text{H}_{2.7}\text{N}_{2.25}\text{O}_{2.7}^{\S}$	$0.225\text{K}_2\text{O} + 1.35\text{H}_2\text{O} + 0.45\text{CO}_2 + 1.125\text{N}_2 + 0.11\text{O}_2$	1.57	2.79	6.3	5.9
Щелочно-земельные ВВ						
Calcium metal explosive	$\text{CaC}_2\text{H}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_5^*$	$\text{CaO} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + 5\text{N}_2 + \text{C}$	2	5.44	10.3	9.68
Barium metal explosive	$\text{BaC}_2\text{H}_{12}\text{N}_{10}\text{O}_5^*$	$\text{BaO} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4 + 5\text{N}_2 + \text{C}$	2.3	4.80	8.22	8.76
54GN + 46SRN	$\text{C}_{0.44}\text{H}_{2.64}\text{N}_{2.2}\text{O}_{2.64}\text{Sr}_{0.22}^{\S}$	$0.22\text{SrO} + 1.32\text{H}_2\text{O} + 0.44\text{CO}_2 + 1.1\text{N}_2 + 0.11\text{O}_2$	1.76	3.36	6.96	6.71
36HT + 64SRN	$\text{C}_{0.51}\text{Sr}_{0.3}\text{H}_1\text{N}_{2.64}\text{O}_{1.8}^{\S}$	$0.3\text{SrO} + 0.5\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{CO}_2 + 1.32\text{N}_2$	2	3.92	7.25	7.51
76SA + 24SRN	$\text{Na}_{1.17}\text{Sr}_{0.12}\text{N}_{3.75}\text{O}_{0.72}^{\S}$	$0.12\text{SrO} + 0.585\text{Na}_2\text{O} + 1.875\text{N}_2 + 0.0075\text{O}_2$	1.93	2.93	6.53	6.1
Переходные ВВ						
Copper metal explosive	$\text{CuC}_2\text{N}_{11}\text{H}_7^*$	$\text{Cu} + 1.75\text{CH}_4 + 5.5\text{N}_2 + 0.25\text{C}$	1.99	3.34	6.47	6.99
Дестекс*	$\text{C}_{2.79}\text{H}_{2.31}\text{N}_{0.98}\text{O}_{1.97}\text{Al}_{0.69}$	$0.34\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.95\text{H}_2\text{O} + 0.104\text{CH}_4 + 0.49\text{N}_2 + 2.69\text{C}$	1.68	3.14	6.3	6.4
Тригонал*	$\text{C}_{2.46}\text{H}_{1.76}\text{N}_{1.06}\text{O}_{2.11}\text{Al}_{0.74}$	$0.37\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.88\text{H}_2\text{O} + 0.06\text{CO}_2 + 0.53\text{N}_2 + 2.4\text{C}$	1.72	3.04	6.3	6.26
Галоидные ВВ						
Fluorine explosive	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3^{\#}$	$3\text{HF} + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{C}$	1.52	3.44	6.49	6.83
LX-11*	$\text{C}_{1.61}\text{H}_{2.53}\text{N}_{2.16}\text{O}_{2.16}\text{F}_{0.7}$	$0.7\text{HF} + 0.91\text{H}_2\text{O} + 0.62\text{CO}_2 + 1.08\text{N}_2 + 0.99\text{C}$	1.87	4.6	8.3	8.47
LX-07*	$\text{C}_{1.48}\text{H}_{2.62}\text{N}_{2.43}\text{O}_{2.43}\text{F}_{0.35}$	$0.35\text{HF} + 1.14\text{H}_2\text{O} + 1.21\text{N}_2 + 0.64\text{CO}_2 + 0.84\text{C}$	1.86	4.7	8.6	8.62
LX-09*	$\text{C}_{1.43}\text{H}_{2.74}\text{N}_{2.59}\text{O}_{2.72}\text{F}_{0.02}$	$0.02\text{HF} + 1.36\text{H}_2\text{O} + 0.68\text{CO}_2 + 1.3\text{N}_2 + 0.75\text{C}$	1.84	4.76	8.8	8.7
65RDX + 35TFNA*	$\text{C}_{1.54}\text{H}_{2.64}\text{N}_{2.2}\text{O}_{2.49}\text{F}_{0.44}$	$0.44\text{HF} + 1.1\text{H}_2\text{O} + 0.69\text{CO}_2 + 1.1\text{N}_2 + 0.85\text{C}$	1.75	4.44	8.2	8.25

Продолжение таблицы 2

Взрывчатое вещество	Брутто-формула	Продукты детонации	ρ , г/см ³	Параметр детонации	D, км/с	
					модель BKWN	новый метод
Галоидные ВВ						
PF *	$C_6H_2N_3O_6F$	HF + 0.5H ₂ O + 2.75CO ₂ + 1.5N ₂ + 3.25C	1.83	4.08	7.9	7.75
Chlorine explosive	$CH_5N_6ClO_4^{\#}$	HCl + 2H ₂ O + 3N ₂ + CO ₂	1.9	4.8	8.82	8.76
60NM + 40UP*	$C_{1.2}H_{4.5}N_{1.43}O_{3.3}Cl_{0.23}$	0.23HCl + 2.13H ₂ O + 0.59CO ₂ + 0.71N ₂ + 0.61C	1.3	3.37	6.7	6.73
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	8.2	7.91
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	8.3	8.47
Органические ВВ						
ANTA	$C_2H_3N_5O_2^{\S}$	1.5H ₂ O + 0.25CO ₂ + 2.5N ₂ + 1.75C	1.82	4.18	8.34	7.89
GUDN	$C_2H_7N_7O_5^{\S}$	3.5H ₂ O + 0.75CO ₂ + 3.5N ₂ + 1.25C	1.75	4.12	8.26	7.8
79.8UN + 20.2ADN	$C_{0.65}H_{3.89}N_{2.6}O_{3.24}^{\S}$	1.95H ₂ O + 0.65CO ₂ + 1.3N ₂	1.63	4.59	8.79	8.46
51NTO + 49ADN	$C_{0.78}H_{2.36}N_{3.15}O_{2.76}^{\S}$	1.18H ₂ O + 1.57N ₂ + 0.78CO ₂	1.87	4.72	9.23	8.65
77NU + 23ADN	$C_{0.73}H_{2.94}N_{2.94}O_{2.94}^{\S}$	1.47H ₂ O + 0.73CO ₂ + 1.47N ₂	1.11	2.98	6.25	6.18
67NG + 33TN	$C_{0.64}H_{2.56}N_{3.44}O_{2.6}^{\S}$	1.28H ₂ O + 0.64CO ₂ + 1.72N ₂	1.68	4.46	8.65	8.28
Тротил	$C_7H_5N_3O_6^{\#}$	2.5H ₂ O + 1.75CO ₂ + 1.5N ₂ + 5.25C	1.64	3.62	6.75	7.08
Гексоген	$C_3H_6N_6O_6^{\#}$	3H ₂ O + 1.5CO ₂ + 3N ₂ + 1.5C	1.8	4.7	8.78	8.63
HNB	$C_6N_6O_{12}^{\#}$	6CO ₂ + 3N ₂	1.97	5.01	9.3	9.06
Tetrazol salt1	$C_3H_{10}N_{10}O_2^-$	2H ₂ O + 1.5CH ₄ + 5N ₂ + 1.5C	1.6	3.98	8.2	7.6
Tetrazol salt2	$C_3H_{12}N_{12}O_2^-$	2H ₂ O + 2CH ₄ + 6N ₂ + C	1.57	4.05	8.4	7.7
Октоген	$C_4H_8N_8O_8^-$	4H ₂ O + 2CO ₂ + 4N ₂ + 2C	1.9	4.96	9.11	8.99

*Экспериментальные данные из работы [10], # — из [6], § — из [16], - — из [17].

Камлета — Джекобса и метода, предложенного в работе [5]. Предсказанные с его помощью скорости детонации в среднем отличаются от экспериментальных всего на 2 %, в то время как относительное отклонение при расчете методом из работы [5] дает значение 3.15 %, а методом Камлета — Джекобса — 9.8 %.

Ниже перечислены основные преимущества и особенности нового метода.

- Предложенный метод отличается как простотой определения состава продуктов детонации, так и общей простотой в применении. Новый метод следует одному простому правилу: сначала образуется тот продукт детонации, при образовании которого выделяется максимальное количество тепла. Определив параметры детонации, с помощью одного простого уравнения мож-

Таблица 3

Сравнение скоростей детонации, рассчитанных разными эмпирическими методами

Взрывчатое вещество	ρ , г/см ³	D , км/с						новый метод
		[18]*	[2]	[3]	[19]	[4]	[5]	
Гексоген	1.8	8.75	8.84	8.94	8.8	8.82	8.74	8.62
Тротил	1.64	6.95	7.01	6.66	7.02	6.85	7.27	7.07
Октоген	1.9	9.1	9.15	9.04	9.19	9.08	9.27	8.89
Тэн	1.77	8.3	8.71	7.38	8.6	8.42	8.36	8.49
FOX-7	1.89	8.87	8.6	8.73	8.77	8.64	8.24	8.57
HNS	1.74	7.13	7.29	6.69	7.3	7.12	7.3	7.39
Среднее отклонение от экспериментальных данных, %	—	—	2.08	4.26	1.45	1.1	2.79	2.47

*Экспериментальные данные.

Таблица 4

Скорости детонации взрывчатых веществ низкой плотности, рассчитанные разными методами

Взрывчатое вещество	ρ , г/см ³	D , км/с			
		[6]*	[5]	[2]	новый метод
Октоген	1	5.8	5.73	6.04	5.59
	0.75	4.88	4.79	5.19	4.68
Тротил	1.061	5.25	5.4	5.3	5.26
	1	5	5.2	5.12	5.07
	0.8	4.34	4.56	4.54	4.44
	0.732	4.2	4.34	4.35	4.22
Гексоген	0.7	4.65	4.61	5.02	4.52
	0.56	4.05	4.09	4.55	4.01
Тэн	0.99	5.48	5.68	6.02	5.6
	0.88	5.06	5.27	5.64	5.2
	0.48	3.6	3.79	4.28	3.71
	0.3	2.99	3.12	3.66	3.04
	0.25	2.83	2.93	3.49	2.85
Среднее отклонение от экспериментальных данных, %	—	—	3.15	9.8	2

*Экспериментальные данные.

но вычислить скорость детонации.

уравнение.

- Новый метод применим к любым видам ВВ и их сочетаниям (например, к неорганическим и смесевым ВВ), при этом используются одно и то же правило и одно и то же
- Для расчета скорости детонации предложенным методом достаточно знать элементный состав ВВ, его теплоту образования и плотность, никаких других харак-

теристик этого вещества (химических, физических, структурных или термохимических) не требуется.

- Для ВВ низкой плотности (менее 1 г/см^3) новый метод позволяет рассчитывать скорость детонации с наименьшим отклонением от экспериментальных значений.

Итак, достигаемая довольно неплохая точность нового метода делает его эффективным способом расчета скорости детонации любого ВВ.

ВЫВОДЫ

В данной работе разработан простой метод расчета скорости детонации неорганических и органических взрывчатых веществ, использующий новый набор стандартных правил. Метод основан на предположении, что более реакционноспособные атомы взрывчатого вещества реагируют первыми, а продукты детонации образуются в порядке иерархии тепловых эффектов реакций. Между скоростью детонации и определенной комбинацией четырех параметров детонации, а именно плотности (ρ), теплоты взрыва (Q_d), средней молекулярной массы образующихся при детонации газообразных продуктов (M) и количества молей этих продуктов (N), существует довольно хорошая линейная корреляция с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.96$. Для органических и неорганических взрывчатых веществ среднее относительное отклонение скоростей детонации, рассчитанных новым методом, от соответствующих экспериментальных значений составило 1.97 %. С помощью нового метода были рассчитаны скорости детонации взрывчатых веществ, содержащих атомы металлов (щелочных, щелочно-земельных, переходных) или галогенов, а также неорганических смесевых взрывчатых веществ. Среднее относительное отклонение от результатов расчета по модели BKWN с помощью компьютерной программы EXPLO5 оказалось вполне удовлетворительным — 3.65 %. Новый метод был протестирован на экспериментальных данных по скорости детонации некоторых стандартных органических взрывчатых веществ, включая вещества низкой плотности, и продемонстрировал хорошую точность по сравнению с другими эмпирическими методами. По сравнению с другими эмпирическими методами, а также с рас-

четом по программе EXPLO5, основные продукты детонации новым методом определяет точно, а при оценке второстепенных продуктов детонации возникают разночтения. Мы предлагаем использовать данный метод для быстрой оценки скорости детонации любых вновь синтезированных органических, неорганических и смесевых взрывчатых веществ до проведения практических испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Akhavan J.** The chemistry of explosives. — Royal Society of Chemistry Publ., 2011.
2. **Kamlet M. A., 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.
3. **Rothstein L. R., Petersen R.** Predicting high explosive detonation velocities from their composition and structure // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 1979. — V. 4, N 3. — P. 56–60. — DOI: 10.1002/prop.19790040305.
4. **Stine J. R.** On predicting properties of explosives—detonation velocity // *J. Energ. Mater.* — 1990. — V. 8, N 1-2. — P. 41–73. — DOI: 10.1080/07370659008017245.
5. **Keshavarz M. H., Pouretedal H. R.** Predicting the detonation velocity of CHNO explosives by a simple method // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2005. — V. 30, N 2. — P. 105–108. — DOI: 10.1002/prop.200400091.
6. **Keshavarz M. H., Zamani A.** A simple and reliable method for predicting the detonation velocity of CHNOFCl and aluminized explosives // *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* — 2015. — V. 12, N 1. — P. 13–33.
7. **Levine H. B., Sharples R. E.** Operator's Manual for RUBY. — Univ. of California, Lawrence Radiation Laboratory, Livermore, CA, 1962. — UCRL-6815.
8. **Lu J. P.** Evaluation of the thermochemical code CHEETAH 2.0 for modelling explosives performance (TR-1199). — Defence Science and Technology Organisation Aeronautical and Maritime Research Lab, 2001.
9. **Sučeska M.** EXPLO5 V6.01. — Brodarski Inst., Zagreb, Croatia, 2013.
10. **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.
11. **Muthurajan H., Sivabalan R., Talawar M. B., Asthana S. N.** Computer simulation for prediction of performance and thermodynamic parameters of high energy materials // *J. Hazard. Mater.* — 2004. — V. 112, N 1-2. — P. 17–33. — DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.04.012.

12. **Mathews K. Y., Ball D. W.** New potential high energy materials: High-level calculations on the properties of aminonitromethanes // *J. Mol. Struct.: Theochem.* — 2008. — V. 868, N 1-3. — P. 78–81. — DOI: 10.1016/j.theochem.2008.08.011.
13. **Halstead J. M., Whittaker J. N., Ball D. W.** Aminonitrocyclopropanes as possible high-energy materials. Quantum chemical calculations // *Propell., Explos., Pyrotech.* — 2012. — V. 37, N 4. — P. 498–501. — DOI: 10.1002/prop.201100102.
14. **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.
15. **Wu X.** A simple method for calculating detonation parameters of explosives // *J. Energ. Mater.* — 1985. — V. 3, N 4. — P. 263–277. — DOI: 10.1080/07370658508012341.
16. **Mallard W. G.** NIST Chemistry Webbook. NIST Standard Reference Database Number 69. — 2018. — <http://webbook.nist.gov>.
17. **Fendt T., Fischer N., Klapötke T. M., Stierstorfer J.** N-rich salts of 2-methyl-5-nitraminotetrazole: Secondary explosives with low sensitivities // *Inorg. Chem.* — 2011. — V. 50, N 4. — P. 1447–1458. — DOI: 10.1021/ic1019923.
18. **Shekhar H.** Studies on empirical approaches for estimation of detonation velocity of high explosives // *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* — 2012. — V. 9, N 1. — P. 39–48.

ГОМЕЖКЛІАТУРА

ABH	Azobis (2,2,4,4,6,6-hexa nitro biphenyl)	DIPAM	2,2,4,4,6,6-hexanitro-[1,1-biphenyl]-3,3-diamine
ADN	Ammonium dintramide	DIPM	Dipicramide
Al	Aluminum	DNT	Dinitrotoluene
ANTA	3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole	EXPD	Ammonium picrate
APD	Azanium 2,4,6-trinitrophenolate	FEFO	Methylenebisoxxybis[2-fluoro-2,2-dintroethane
BTF	Benzotris[1,2,5]oxadiazole-1,4,7-trioxide	FOX7	1,1-diamino-2,2-dinitroethylene
C	C represents carbon in solid form	GN	Guanidine nitrate
CEF	2-chloroethylfluoride	GUDN	N-guanylurea-dinitramide, FOX-12
CL-20	Hexanitrohexaazaisowurtzitane	HMX	Tetranitrotetraazacyclooctane
Comp B	63/36/1 RDX/TNT/wax	HNB	Hexanitrobenzene
COMP-B-3	60/40 RDX/TNT	HNS	Hexanitrostilbene
COMP-C-3	77/4/10/5/1/3 RDX/TNT/DNT/MNT/NC/Tetryl	HT	1-H-tetrazole
Cyclotol	78/22 RDX/TNT	Kel-F	1-chloro-tri-fluoroethane
DEGN	Diethyleneglycoldinitrate	KN	Potassium nitrate
		LX-07	90/10 HMX/Viton A
		LX-09	93/4.6/2.4 HMX/DNPA/FEFO
		LX-11	80/20 HMX/Viton A
		MNT	Mononitrotoluene
		NC	Nitrocellulose
		NG	Nitroguanidine
		NM	Nitromethane
		NTO	Nitrotriazolone
		NU	Nitrourea
		PBX-9010	90/10 RDX/Kel-F
		PBX-9408	94/3.6/2.4 HMX/DNPA/CEF
		PBX-9502	95/5 TATB/Kel-F800
		PETN	Pentaerythritol tetranitrate
		PF	1-fluoro-2,4,6-trinitrobenzene
		RDX	Cyclomethylene trinitramine
		SA	Sodium azide
		SRN	Strontium nitrate
		TATB	1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene
		Tetryl	N-methyl-N-nitro-2,4,6-trinitroaniline
		TFENA	2,2,2-trifluoroethylnitramine
		TFNA	2,2-dinitropropyl-2,2,2-trifluoroethylnitramine
		TN	Trinitramide
		TNAG	1,3,3-trinitroazetidide
		TNB	1,3,5-trinitrobenzene
		TNM	Trinitromethane
		TNT	2,4,6-trinitro-toluene
		UN	Urea nitrate
		UP	Polyurethane
		Viton A	Hexafluorocyclohexane

Поступила в редакцию 03.12.2020.

После доработки 29.03.2021.

Принята к публикации 21.04.2021.