УДК 622.235.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ О ПРОИЗВОЛЬНОМ РАЗЛОЖЕНИИ [H₂O—CO₂] КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЗРЫВЧАТОГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ ЕГО ХАРАКТЕРИСТИК

Д. Фрем

Frem Co., Бейрут, Ливан, frem.dany@gmail.com

Тест отпечатка — один из простейших инструментов для быстрого определения давления детонации. Тест основан на корреляции давления детонации с глубиной вмятины, создаваемой взрывчатым веществом на металлической пластине-свидетеле. Настоящее исследование направлено на разработку модели для оценки глубины отпечатка, которая используется не только для определения давления, но и для оценки бризантности относительно эталонного взрывчатого вещества. Показано, что экспериментальные значения глубины отпечатка для взрывчатых веществ на основе CHNO и CHNOClF могут быть успешно воспроизведены с использованием модели, основанной на нескольких параметрах, а именно: исходной плотности взрывчатого вещества, количестве молей газообразных продуктов детонации на 1 г взрывчатого вещества и средней молекулярной массы газообразных продуктов, причем число молей и средняя молекулярная масса газообразных продуктов рассчитываются в соответствии с предположением о произвольном разложении [H₂O—CO₂]. Предсказанные значения глубины отпечатка и метод Камлета — Джейкобса использованы для оценки давления детонации 37 взрывчатых веществ. Результаты показывают, что давления, полученные по глубине отпечатка, лучше согласуются с данными экспериментов и термохимическими расчетами, чем определенные методом Камлета — Джейкобса.

Ключевые слова: бризантность, давление детонации, глубина отпечатка, метод Камлета — Джейкобса.

DOI 10.15372/FGV20180610

ВВЕДЕНИЕ

В последние тридцать лет было получено и охарактеризовано большое количество взрывчатых веществ (ВВ) с различными формами и функциональными группами молекул [1-6]. Значительные усилия были направлены на разработку новых ВВ с требуемыми физическими и химическими свойствами, такими как высокая кристаллическая плотность, положительная теплота образования конденсированной фазы и близкое к нулю значение кислородного баланса. В последнее время показано, что можно получить энергетические материалы с высоким содержанием азота (более 50 %), обладающие приемлемой нечувствительностью к внешним воздействиям (удар, трение и т. д.), детонационные характеристики которых равны или даже лучше, чем у известного гексогена (RDX) [7].

Скорость и давление детонации являются наиболее важными детонационными характеристиками, которые в значительной степени определяют пригодность данного ВВ для конкретного применения. Существует несколько экспериментальных методов [8], которыми они могут быть измерены. Один из них тест отпечатка — особенно интересен, потому что он позволяет простым способом определить бризантность — способность ВВ к локальному дробящему воздействию.

В работе [9] показано, что ВВ, содержащие молекулы CHNOClF, характеризуются сильной линейной зависимостью между давлением детонации и бризантностью ВВ и поэтому тест отпечатка является полезным инструментом для оценки характеристик ВВ. В данной статье главное внимание уделено оценке основного параметра теста, т. е. абсолютной глубине отпечатка в пластине-свидетеле и способу вычисления этого параметра.

[©] Frem D., 2018. Frem Co., Beirut, Lebanon.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В идеале желательно измерять давление *р* и скорость детонации *D* для каждого нового синтезируемого ВВ, однако на практике это редко выполняется из-за трудностей, связанных с ограниченной доступностью и/или высокой чувствительностью этих веществ. Поэтому при разработке ВВ широко используются термохимические коды (например, BKW [10], EXPLO5 [11], СНЕЕТАН [12]) и эмпирические формулы [13-16]. В 1968 г. Камлет и Джейкобс, занимаясь поиском простого и надежного метода расчета детонационных характеристик ВВ, разработали свой метод [17]. Он основан на том, что для любой взрывчатой композиции с общей формулой C_aH_bN_cO_d основными продуктами детонации являются N_2 , H_2O и CO₂, поэтому обозначение [H₂O—CO₂] произвольно. Предположение о произвольном разложении $[H_2O-CO_2]$ позволяет оценить D и p для ВВ при начальной плотности $\rho \ge 1$ г/см³ по следующим уравнениям:

$$D = 0.7061\varphi^{0.5}(1+1.3\rho) \,[\text{KM/c}], \qquad (1)$$

$$p = 0.761\varphi\rho^2 \ [\Gamma\Pi a], \tag{2}$$

$$\varphi = NM^{0.5}Q^{0.5},\tag{3}$$

$$N = \frac{2c + 2d + b}{48a + 4b + 56c + 64d},\tag{4}$$

$$M = \frac{56c + 88d - 8b}{2c + 2d + b},\tag{5}$$

$$Q = \frac{120.9b + 196.8(d - b/2) + \Delta H_f^0}{M_w},$$
(6)

где N — количество газов продуктов детонации, моль/г ВВ, M — средняя молекулярная масса газообразных продуктов, г/моль, Q — теплота детонации, кДж/г, ΔH_f^0 теплота образования конденсированной фазы, кДж/моль, M_w — молекулярная масса композиции, г/моль. Параметр φ в уравнениях (1), (2) был успешно использован для прогнозирования таких баллистических характеристик ВВ, как скорость Гарни ($\sqrt{2E_G}$) [18, 19] и скорость медной оболочки при ее радиальном расширении ($R-R_0$) при проведении тестцилиндра [20].



Рис. 1. Схема теста отпечатка: 1 — детонатор, 2 — бустерный заряд, 3 — основ-

ной заряд BB, 4 — стальная пластина-свидетель, 5 — опорная плита

Настоящее исследование направлено на определение взаимосвязи предположения о произвольном разложении [H₂O—CO₂] с абсолютной глубиной отпечатка, которая является основной характеристикой, регистрируемой в тесте отпечатка. Типичная постановка этого теста описана в [9]. Заряд ВВ в форме цилиндра без оболочки диаметром 41.3 мм и длиной 203 мм находится в прямом контакте с квадратной пластиной размером 152.4×152.4 мм, толщиной 50.8 мм, выполненной из холоднокатаной стали 1018 с твердостью по Роквеллу 74÷76 (рис. 1). Испытуемый заряд инициируется сверху узлом детонатор — бустерный заряд, а глубина отпечатка δ на пластинесвидетеле измеряется микрометром. Опорная плита под пластиной-свидетелем часто используется для устранения откола, возникающего на ее задней поверхности. Для калибровки теста обычно применяют заряды тринитротолуола (ТНТ) различной плотности, а в качестве стандарта выбирают ТНТ при $\rho = 1.63 \ r/cm^3$ $(\delta_{\text{THT}} = 6.706 \text{ мм})$, из которого можно рассчитать относительную бризантность [21]

$$B_r = 14.911\delta \,[\%]. \tag{7}$$

В работе [9] найдена линейная зависимость между значениями δ и экспериментальными значениями p для 29 ВВ на основе СНNО и СHNOClF и одного ВВ, содержащего барий:

$$p = 3.3374\delta. \tag{8}$$

| ~ | , 3 | | | δ, 1 | | | | |
|-------------------------|------------------------|--------|------|-----------------|----------------|---------------|--|--|
| Состав | ρ , Γ/cm^3 | N | M | эксперимент [9] | уравнение (10) | Отклонение, % | | |
| CHNO | | | | | | | | |
| PETN | 1.67 | 0.0316 | 30.4 | 9.804 | 9.788 | -0.163 | | |
| TNT | 1.59 | 0.0253 | 28.5 | 6.401 | 6.358 | -0.676 | | |
| TNT | 1.633 | 0.0253 | 28.5 | 6.731 | 6.562 | -2.509 | | |
| TNT | 1.637 | 0.0253 | 28.5 | 6.756 | 6.581 | -2.589 | | |
| HMX | 1.73 | 0.0338 | 27.2 | 10.084 | 9.967 | -1.162 | | |
| RDX | 1.537 | 0.0338 | 27.2 | 8.204 | 8.311 | 1.298 | | |
| RDX | 1.755 | 0.0338 | 27.2 | 10.363 | 10.195 | -1.619 | | |
| RDX | 1.767 | 0.0338 | 27.2 | 10.516 | 10.306 | -1.989 | | |
| Tetryl | 1.681 | 0.0270 | 30.5 | 8.103 | 8.123 | 0.257 | | |
| Cyclotol 77/23 | 1.743 | 0.0318 | 27.4 | 9.246 | 9.287 | 0.449 | | |
| Cyclotol 77/23 | 1.754 | 0.0318 | 27.4 | 9.373 | 9.377 | 0.045 | | |
| Comp A3 | 1.631 | 0.0340 | 23.9 | 8.179 | 7.863 | -3.862 | | |
| PBX-9011 | 1.767 | 0.0333 | 25.7 | 9.398 | 9.450 | 0.553 | | |
| 60.7/39.3 RDX/TNT | 1.73 | 0.0304 | 27.6 | 8.636 | 8.624 | -0.135 | | |
| Comp-B $(64/36)$ | 1.714 | 0.0307 | 27.6 | 8.611 | 8.648 | 0.435 | | |
| Octol 76.3/23.7 | 1.809 | 0.0318 | 27.4 | 10.058 | 9.810 | -2.472 | | |
| PBX-9501 | 1.853 | 0.0336 | 26.7 | 10.470^{*} | 10.858 | 3.706 | | |
| 54.7/45.3 PETN/TNT | 1.655 | 0.0288 | 29.7 | 7.849 | 8.292 | 5.648 | | |
| X-0007 | 1.738 | 0.0330 | 25.2 | 8.763 | 8.886 | 1.406 | | |
| X-0009 | 1.8 | 0.0334 | 26.2 | 10.008 | 10.045 | 0.375 | | |
| X-0143 | 1.798 | 0.0329 | 26.5 | 10.262 | 9.909 | -3.438 | | |
| PBX 9205 | 1.685 | 0.0328 | 25.5 | 8.687 | 8.475 | -2.433 | | |
| 93.9/2.3/3.8 RDX/DOP/PS | 1.713 | 0.0331 | 25.9 | 9.271 | 9.013 | -2.783 | | |
| TATB | 1.87 | 0.0291 | 27.2 | 8.310^{*} | 8.906 | 7.174 | | |
| Нитрометан | 1.133 | 0.0369 | 23.1 | 4.140 | 4.521 | 9.201 | | |
| Cylotol 75.2/24.8 | 1.2 | 0.0317 | 27.5 | 5.385 | 5.538 | 2.851 | | |
| 60.8/39.2 TNT/DNT | 1.579 | 0.0251 | 26.4 | 5.791 | 5.418 | -6.448 | | |

Экспериментальные и рассчитанные по уравнению (10) значения абсолютной глубины отпечатка

Таблица 1

| Состав ρ , г/ | /3 | N | M | δ, μ | 07 | |
|--------------------|------------------------|--------|------|-----------------|----------------|---------------|
| | ρ , Γ/CM^2 | | | эксперимент [9] | уравнение (10) | Отклонение, % |
| CHNOCIF | | | | | | |
| PBX-9404 | 1.84 | 0.0337 | 27.0 | 11.049 | 10.863 | -1.685 |
| PBX-9404 | 1.844 | 0.0337 | 27.0 | 11.100 | 10.901 | -1.789 |
| LX-04 | 1.852 | 0.0327 | 26.2 | 10.211 | 10.142 | -0.672 |
| PBX-9207 | 1.837 | 0.0334 | 26.8 | 10.719 | 10.613 | -0.983 |
| PBX-9010 | 1.783 | 0.0330 | 27.2 | 9.982 | 10.079 | 0.970 |
| X-0114 | 1.815 | 0.0345 | 25.9 | 9.906 | 10.619 | 7.198 |

Продолжение таблицы 1

Примечание. *Значения взяты из [22].

Таблица 2

0.4586

| Результаты множественного линейного регрессионного анализа ($R^2=$ 0.977, $R^2_{adjusted}=$ 0.975) | | | | | | | | | |
|---|----------|--------------------|--------|--|----------------------|--------|--|--|--|
| K 11 D | n | C C | | D | Пределы коэффициента | | | | |
| Коэффициент | значение | Стандартная ошиока | t Stat | Stat P -значение $10 p$ годо | верхнее 95 $\%$ | | | | |
| X_1 | -8.564 | 0.952 | -8.99 | $5.11 \cdot 10^{-10}$ | -10.509 | -6.619 | | | |
| C_1 | 2301 | 65 | 35.50 | $4.59\cdot 10^{-26}$ | 2169 | 2434 | | | |

0.0325

12.08

 $4.69 \cdot 10^{-13}$

Уравнение (8) дает разумную оценку давления детонации для большинства органических ВВ, представляющих военный интерес, однако это соотношение неверно для металлизированных ВВ, таких как композиции, содержащие свинец и вольфрам. Поэтому желательно получить соотношение, с помощью которого можно оценить абсолютную глубину вмятины. Если такую связь установить, то можно будет предсказать как p, так и B_r без проведения теста отпечатка для каждой новой композиции. Предлагаемая модель должна быть простой, но тем не менее точной и содержать минимальное количество параметров. В итоге рассмотрены четыре переменные: N, M, Q, рассчитанные по выражениям (4)–(6), и плотность BB ρ , и только три из них признаны значимыми для прогнозирования глубины отпечатка при взрыве органических ВВ:

0.3923

 C_2

$$\delta = X_1 + C_1 (N\rho)^2 + C_2(M). \tag{9}$$

Значения X_1 и коэффициентов C_1 и C_2 получены методом множественного линейного регрессионного анализа (MLRA) на основе набора данных из 33 экспериментальных значений δ [9] (табл. 1). Наилучшее совпадение с экспериментом получено при подстановке в (9) следующих значений коэффициентов:

0.3260

$$\delta = -8.564 + 2\,301(N\rho)^2 + 0.3923(M). \tag{10}$$

Результаты MLRA представлены в табл. 2. *Р*значения < 0.05 явно указывают на то, что предложенная комбинация независимых переменных значима для оценки величины δ для BB на основе CHNO и CHNOCIF, а очень небольшое значение *F* (3.01·10⁻²⁵) подтверждает справедливость результата регрессионного анализа. Кроме того, высокое значение $R^2 = 0.977$ показывает, что 97.7 % изменений величины δ объясняются изменением независимых переменных.

Как видно из табл. 1, результаты расчета по уравнению (10) хорошо соответствуют экспериментальным данным для BB на основе CHNO и CHNOClF, что позволяет сделать вывод, что нет необходимости при расчете N и M включать в него, кроме CO₂ и H₂O, такие газообразные соединения, как HCl

| Состав | / 3 | 3.7 | 26 | δ, Μ | | |
|-------------------|----------------|--------|------|------------------|----------------|---------------|
| | ρ , г/см° | IN | М | эксперимент [22] | уравнение (10) | Отклонение, % |
| | | | | | | |
| Tetryl | 1.681 | 0.0270 | 30.5 | 8.10 | 8.123 | 0.289 |
| TNT^* | 1.62 | 0.0253 | 28.5 | 6.68 | 6.500 | -2.699 |
| Cyclotol $70/30$ | 1.737 | 0.0312 | 27.5 | 9.40 | 9.012 | -4.133 |
| X-0217 | 1.822 | 0.0336 | 27.0 | 10.80 | 10.653 | -1.362 |
| X-0217 | 1.837 | 0.0336 | 27.0 | 10.90 | 10.795 | -0.961 |
| CHNOCIF | | | | | | |
| 88/12 RDX/Kel-F | 1.79 | 0.0329 | 27.2 | 9.78 | 10.067 | 2.939 |
| 85/15 RDX/Kel-F | 1.82 | 0.0326 | 27.2 | 10.06 | 10.206 | 1.448 |
| 94/3/3 RDX/NC/CEF | 1.72 | 0.0334 | 27.3 | 9.34 | 9.755 | 4.448 |
| X-0069 | 1.874 | 0.0330 | 27.2 | 11.10 | 10.930 | -1.533 |
| X-0204 | 1.909 | 0.0322 | 27.2 | 10.64 | 10.813 | 1.623 |

Экспериментальные и рассчитанные по уравнению (10) значения абсолютной глубины отпечатка

Примечание. *Спрессованный при 65 °С.

и HF. Обращает на себя внимание отклонение значений δ в случае нитрометана (NM), достигающее 9 %, однако это несильно влияет на детонационное давление, рассчитанное с использованием уравнения (8). Например, подстановка $\delta_{\rm NM} = 4.521$ мм в уравнение (8) дает $p = 15.1 \ \Gamma \Pi a$, что близко к данным экспериментов [9] $(p_{exp} = 13.9 \div 14.5 \ \Gamma \Pi a)$. Точно так же расчетное давление детонации ВВ X-0114 (65.7/26.4/7.9 HMX/NQ/Kel-F), cogepжащего нитрогуанидин, отличается в пределах 2 % от экспериментального значения (p_{exp} = 34.6 ГПа), хотя расчетная и экспериментальная глубины отпечатка различаются при этом более чем на 7 %. Чтобы дополнительно проверить прогностическую способность предложенной модели, был использован набор из десяти значений δ для BB на основе CHNO и СНNOClF из работы [22]. Результаты приведены в табл. 3.

Все расчеты глубины отпечатков выполнены для цилиндрических зарядов ВВ диаметром 41.3 мм. Заряды достаточно длинные (203 мм) для того, чтобы детонационная волна была стационарной перед подходом к пластинесвидетелю. Следует отметить, что глубина отпечатка линейно зависит от диаметра заряда, что делает уравнение (10) применимым для прогнозирования δ в случае диаметров заряда, отличных от 41.3 мм. Например, заряд бензотрифуроксана (BTF) диаметром 12.7 мм при $\rho = 1.835$ г/см³ создает глубину отпечатка 3.05 мм. Использование уравнения (10) дает значение $\delta_{\rm BTF} = 9.965$ мм. Если разделить его на 3.25 (соответственно соотношению диаметров зарядов 41.3/12.7), то получается глубина вмятины 3.07 мм, прекрасно согласующаяся с экспериментом.

Для дальнейшей проверки настоящей модели были рассчитаны давления детонации 37 взрывчатых веществ на основе CHNO и CHNOClF с использованием уравнений (2) и (8) и проведено сравнение каждого из них с результатами экспериментов и термохимических расчетов (табл. 4). Взрывчатые вещества были разделены на две группы. Одна из них содержит только индивидуальные соединения, которые представляют текущий интерес, такие как полиазаполициклический нитрамин и соли с высоким содержанием азота (рис. 2). Другая группа включает в себя смеси ВВ и связующих, таких как PBX-9407 и LX-17. Все исследованные композиции были тщательно подобраны так, чтобы охватить большой диапазон начальной плотности ($\rho = 1.088 \div 1.980 \ r/cm^3$).

Основное преимущество уравнения (8) по

Таблица 3



Рис. 2. Структуры соединений, для которых выполнена оценка детонационного давления в табл. 4

| Состар | ρ, | ΔH_{ℓ}^0 . | λī | М | Δp , ΓΠα | | | | |
|----------------------|------------------------|-----------------------|--------|------|------------------|---------------|---------------|--|--|
| Coctab | Γ/CM^3 | кДж/моль | IN | 111 | эксперимент | уравнение (8) | уравнение (2) | | |
| CHNO | | | | | | | | | |
| (1) | 1.901 | $1330.1 \ [23]$ | 0.0305 | 31.8 | 38.6 | 39.0(1) | 46.0 (19) | | |
| (2) | 1.831 | 355.54 [24] | 0.0333 | 28.3 | 37.0 | 37.0(0) | 35.8(-3) | | |
| (3) | 1.886 | 336.11 [24] | 0.0308 | 31.1 | 38.9 | 38.1 (-2) | 37.4(-4) | | |
| (4) | 1.897 | 360.69 [24] | 0.0317 | 31.1 | 38.8 | 39.9(3) | 39.6 (2) | | |
| (5) | 1.79 | 236.50 [25] | 0.0323 | 29.1 | 34.0 | 35.1(3) | 34.5(2) | | |
| (6) | 1.98 | 397.80 [25] | 0.0308 | 31.1 | 41.7 | 40.8(-2) | 41.7 (0) | | |
| (7) | 1.73 | 1255 [26] | 0.0286 | 29.0 | 27.9 | 28.1 (1) | 27.2 (-3) | | |
| (7) | 1.63 | $1255 \ [26]$ | 0.0286 | 29.0 | 24.4 | 26.0(7) | 24.1 (-1) | | |
| (8) | 1.877 | 446.60 [27] | 0.0381 | 23.6 | 42.4 | 41.6 (-2) | 38.4(-9) | | |
| (9) | 1.72 | 471.00 [28] | 0.0278 | 25.9 | 23.4 | 22.9(-2) | 22.6 (-3) | | |
| (10) | 1.63 | 297.00 [28] | 0.0278 | 25.9 | 19.6 | 21.1 (8) | 19.5(0) | | |
| (11) | 1.64 | 262.00 [28] | 0.0282 | 23.4 | 19.1 | 18.5 (-3) | 18.8(-2) | | |
| (12) | 1.79 | 489.00 [28] | 0.0288 | 27.4 | 27.1 | 27.6 (2) | 25.9(-5) | | |
| (13) | 1.73 | 460.00 [28] | 0.0301 | 26.2 | 24.8 | 26.5(7) | 24.0(-3) | | |
| (14) | 1.864 | 358.00 [29] | 0.0315 | 25.4 | 30.9 | 31.1 (1) | 28.9(-6) | | |
| (15) | 1.615 | 219.00 [29] | 0.0361 | 20.0 | 20.6 | 23.7 (15) | 19.0 (-8) | | |
| (16) | 1.733 | 649.00 [29] | 0.0361 | 21.0 | 28.4 | 29.0 (2) | 25.9(-9) | | |
| (17) | 1.532 | -101.00 [30] | 0.0367 | 24.0 | 26.6 [31] | 27.1 (2) | 23.7(-11) | | |
| (18) | 1.78 | -98.74 [32] | 0.0278 | 28.4 | 25.9 | 27.4 (6) | 25.0(-3) | | |
| LX-14 | 1.833 | 6.28 [32] | 0.0336 | 26.5 | 37.0 | 35.2 (-5) | 34.1 (-8) | | |
| PBX-9007 | 1.6 | 29.83 [32] | 0.0324 | 25.1 | 26.5 | 24.9(-6) | 24.2 (-9) | | |
| Cyclotol 78/22 | 1.76 | 15.13 [32] | 0.0319 | 27.4 | 31.7 [33] | 31.6(0) | 30.6(-3) | | |
| Cyclotol 77/23 | 1.743 | 14.56 [32] | 0.0318 | 27.4 | 31.3 [33] | 31.0(-1) | 29.9(-4) | | |
| Cyclotol 75/25 | 1.76 | 13.41 [32] | 0.0317 | 27.5 | 31.6 [33] | 31.2 (-1) | 30.3(-4) | | |
| Cyclotol 65/35 | 1.72 | 7.70 [32] | 0.0308 | 27.6 | 29.2 [33] | 29.1(0) | 28.0(-4) | | |
| EDC-11 | 1.782 | 4.46 [10] | 0.0313 | 26.7 | 31.5 | 30.3 (-4) | 29.9(-5) | | |
| EDC-24 | 1.776 | 50.95 [10] | 0.0339 | 25.3 | 34.2 | 32.4 (-5) | 31.6(-8) | | |
| 14.5/85.5 Toluene/NM | 1.088 | -130.22 [10] | 0.0347 | 20.3 | 10.0 | 8.9 (-11) | 10.4 (4) | | |

| | Таблица 4 |
|--|-----------|
| Детонационное давление BB на основе CHNO и CHNOCIF, рассчитанное по уравнениям | (8) и (2) |

| Состав | 0 | 3 $\Delta H_{f}^{0},$ $_{\mathrm{K} \mathrm{Д} \mathrm{ж} / \mathrm{MOJE}}$ | N | | $\Delta p, \Gamma \Pi a$ | | | |
|---------------------|---------------|--|--------|------|--------------------------|---------------|---------------|--|
| | Γ/cm^3 | | | М | эксперимент | уравнение (8) | уравнение (2) | |
| CHNOCIF | | | | | | | | |
| TFNA | 1.692 | -752.66 [10] | 0.0308 | 25.8 | 24.9 | 26.1(5) | 15.7 (-37) | |
| LX-09 | 1.837 | 7.61 [32] | 0.0335 | 27.1 | 37.7 | 36.0(-4) | 34.8(-8) | |
| LX-10 | 1.86 | -13.14 [32] | 0.0334 | 27.0 | 37.5 | 36.4(-3) | 33.9(-9) | |
| LX-17 | 1.9 | -100.58 [32] | 0.0286 | 27.1 | 30.0 | 29.6 (-1) | 25.0(-17) | |
| PBX-9407 | 1.6 | 3.39 [32] | 0.0335 | 26.9 | 28.7 | 28.6(0) | 25.4(-12) | |
| 65/35 RDX/TFNA | 1.754 | -223.83 [10] | 0.0328 | 26.7 | 32.4 | 31.8(-2) | 26.8(-17) | |
| 90.1/9.9 RDX/Exon | 1.786 | -32.10 [10] | 0.0332 | 26.7 | 32.0 | 33.4(4) | 30.2 (-6) | |
| 90.54/9.46 HMX/Exon | 1.833 | -33.41 [10] | 0.0333 | 26.8 | 34.3 | 35.1(2) | 32.2 (-6) | |
| PBX-9502 | 1.894 | -87.03 [32] | 0.0288 | 27.1 | 28.5 [10] | 29.8(4) | 25.8(-9) | |

Продолжение таблицы 4

Примечание. В двух последних колонках в скобках приведены отклонения от экспериментов (в процентах).

сравнению с уравнением (2) состоит в том, что уравнение (8) не требует знания теплоты детонации Q, для расчета которой надо знать теплоту образования конденсированной фазы ΔH_f^0 . В большинстве случаев ΔH_f^0 неизвестна, поэтому ее надо или определить экспериментально, что не всегда возможно, или оценить эмпирически на основе результатов [34] либо при помощи квантово-механических методов [35]. Совсем недавно получено эмпирическое соотношение, с помощью которого могут быть точно предсказаны значения δ для мощных BB [36], однако этот метод по-прежнему нуждается в знании ΔH_f^0 для BB, что ограничивает его применимость.

Анализ результатов, представленных в табл. 4, показывает что метод Камлета — Джейкобса дает большие отклонения в случае фтор- и хлорсодержащих ВВ. Например, использование уравнения (2) для предсказания детонационного давления TFNA приводит к большому отклонению (37 %) от эксперимента. Аналогичные результаты получены для LX-17 и 65/35 RDX/TFNA (17%-е отклонение от эксперимента в обоих случаях), с другой стороны, значения давления, рассчитанные по уравнению (8), отклоняются от экспериментальных данных не более чем на 2 %. Значения среднеквадратичного отклонения 2.9 и 1.1 ГПа, полученные для 37 давлений детонации по уравнениям (2) и (8) соответственно, ясно указывают на преимущество уравнения (8) перед уравнением (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что уравнение (10) эффективно в предсказании глубины отпечатка δ на пластине-свидетеле для индивидуальных и смесевых ВВ. Знание глубины отпечатка позволяет, во-первых, рассчитать относительную бризантность с помощью уравнения (7) и, вовторых, определить давление детонации p с использованием простого эмпирического соотношения (8) из работы [9].

Кроме того, детонационные давления, оцененные с помощью уравнения (8), находятся в лучшем согласии с данными экспериментов и термохимических расчетов, чем полученные на основе известного метода Камлета — Джейкобса. Это доказывает, что произвольная схема разложения [H₂O—CO₂] может быть использована таким образом, чтобы исключить теплоту детонации, не теряя точности при оценке давлений.

ЛИТЕРАТУРА

- Nielsen A. T. Caged polynitramine compound: US Pat. 5 693 794. — 1988.
- Zhang M.-X., Eaton P. E., Gilardi R. Heptaand octanitrocubanes // Angew. Chem., Intern. Ed. — 2000. — V. 39, N 2. — P. 401–404.
- 3. Geith J., Klapötke T. M., Weigand J., Holl G. Calculation of the detonation velocities and detonation pressures of dinitrobiuret (DNB) and diaminotetrazolium nitrate (HDAT-NO₃) // Propell., Explos., Pyrotech. 2004. V. 29, N 1. P. 3–8.
- Gao H., Shreeve J. n. M. Azole-based energetic salts // Chem. Rev. —2011. — V. 111, N 11. — P. 7377–7436.
- Fischer D., Klapötke T. M., Stierstorfer J. Oxalylhydrazinium nitrate and dinitrate-efficiency meets performance // J. Energ. Mater. — 2014. — V. 32, N 1. — P. 37–49.
- Klapötke T. M., Witkowski T. G. Covalent and ionic insensitive high-explosives // Propell., Explos., Pyrotech. — 2016. — V. 41, N 3. — P. 470–483.
- 7. Klapötke T. M., Leroux M., Schmid P. C., Stierstorfer J. Energetic Materials Based on 5,5'-Diamino-4,4'-dinitramino-3,3'-bi-1,2,4-triazole // Chem.-Asian J. 2016. V. 11, N 6. P. 844–851.
- Sućeska M. Test Methods for Explosives. N. Y.: Springer-Verlag, 1995.
- Smith L. C. On brisance, and a plate-denting test for the estimation of detonation pressure // Rep. LADC-6267. — 1963.
- Mader C.L. Numerical Modeling of Explosives and Propellants. — 3rd ed. — Boca Raton, FL: CRC Press, 2008.
- Suceska M. Calculation of detonation properties by EXPLO5 computer program // Mater. Sci. Forum. — 2004. — V. 465/466. — P. 325–330.
- Fried L. E., Howard W. M., Souers P. C. CHEETAH 2.0 User's Manual. — LLNL UCRL-MA-117541 Rev. 5, 1998.
- Smirnov A., Lempert D., Pivina T., Khakimov D. Basic characteristics for estimation polynitrogen compounds efficiency // Cent. Eur. J. Energ. Mater. — 2011. — V. 8, N 4. — P. 233– 247.
- Stine J. R. On predicting properties of explosives-detonation velocity // J. Energ. Mater. — 1990. — V. 8, N 1-2. — P. 41–73.
- Keshavarz M. H., Zamani A., Shafiee M. Predicting detonation performance of CHNOFCI and aluminized explosives // Propell., Explos., Pyrotech. — 2014. — V. 39, N 5. — P. 749–754.
- Keshavarz M.H., Kamalvand M., Jafari M., Zamani A. An improved simple method for the calculation of the detonation performance of CHNOFCl, aluminized and ammonium nitrate explosives // Cent. Eur. J. Energ. Mater. — 2016. — V. 13, N 2. — P. 381–396.

- Kamlet M. J., Jacobs S. J. Chemistry of detonation. 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.
- Hardesty D. R., Kennedy J. E. Thermochemical estimation of explosive energy output // Combust. Flame. — 1977. — V. 28. — P. 45–59.
- Kamlet M. J., Finger M. An alternative method for calculating gurney velocities // Combust. Flame. — 1979. — V. 34. — P. 213–214.
- Short J. M., Helm F. H., Finger M., Kamlet M. J. The chemistry of detonations. VII. A simplified method for predicting explosive performance in the cylinder test // Combust. Flame. — 1981. — V. 43. — P. 99–109.
- Hornberg H., Volk F. The cylinder test in the context of physical detonation measurement methods // Propell., Explos., Pyrotech. — 1989. — V. 14, N 5. — P. 199–211.
- Gibbs T. R., Popolato A. LASL Explosive Property Data. — Berkeley: Univ. of California Press, 1980.
- Chavez D., Klapötke T. M., Parrish D., Piercey D. G., Stierstorfer J. The synthesis and energetic properties of 3,4-bis(2,2,2trinitroethylamino)furazan (BTNEDAF) // Propell., Explos., Pyrotech. — 2014. — V. 39, N 5. — P. 641–648.
- Göbel M., Klapötke T. M. Development and testing of energetic materials: The concept of high densities based on the trinitroethyl functionality // Adv. Funct. Mater. — 2009. — V. 19, N 3. — P. 347–365.
- Elbeih A., Pachman J., Zeman S., Vávra P., Trzcicski W. A., Akštein Z. Detonation characteristics of plastic explosives based on attractive nitramines with polyisobutylene and poly(methyl methacrylate) binders // J. Energ. Mater. — 2012. — V. 30, N 4. — P. 358–371.
- Veauthier J. M., Chavez D. E., Tappan B. C., Parrish D. A. Synthesis and characterization of furazan energetics ADAAF and DOATF // J. Energ. Mater. — 2010. — V. 28, N 3. — P. 229– 249.
- 27. Fischer N., Fischer D., Klapötke T. M., Piercey D. G., Stierstorfer J. Pushing the limits of energetic materials — the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'bistetrazole-1,1'-diolate // J. Mater. Chem. — 2012. — V. 22, N 38. — P. 20418–20422.
- Liu L., Zhang Y., Zhang S., Fei T. Heterocyclic energetic salts of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'biimidazole // J. Energ. Mater. — 2015. — V. 33, N 3. — P. 202–214.
- 29. Dippold A. A., Feller M., Klapötke T. M. 5,5'-Dinitrimino-3,3'-methylene-1H-1,2,4bistriazole — a metal free primary explosive combining excellent thermal stability and high performance // Cent. Eur. J. Energ. Mater. — 2011. — V. 8, N 4. — P. 261–278.

- NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. http://webbook.nist.gov (retrieved May 27, 2017).
- 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.
- Dobratz B. M., Crawford P. C. LLNL explosives handbook properties of chemical explosives and explosive simulants. Rep. No. UCRL-52997-CHG. 2. 1985.
- 33. Keshavarz M. H. Theoretical prediction of detonation pressure of CHNO high energy materials // Indian J. Eng. Mater. Sci. — 2007. — V. 14, N 1. — P. 77–80.
- 34. Jafari M., Keshavarz M. H. Simple approach for predicting the heats of formation of high nitrogen content materials // Fluid Phase Equilib. — 2016. — V. 415. — P. 166–175.
- Rice B. M., Pai S. V., Hare J. Predicting heats of formation of energetic materials using quantum mechanical calculations // Combust. Flame. — 1999. — V. 118, N 3. — P. 445–458.
- 36. Frem D. Predicting the plate dent test output in order to assess the performance of condensed high explosives // J. Energ. Mater. — 2017. — V. 35, N 1. — P. 20–28.

Поступила в редакцию 1/VI 2017 г.