

ВЫЧИСЛЕНИЕ СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ

А. В. Поздняков

Федеральный научно-производственный центр «Алтай», 659322 Бийск, post@frpc.biysk.secna.ru

Предложена микроскопическая модель детонации в конденсированных веществах, на основе которой выведено неэмпирическое уравнение для скорости детонации, содержащее три параметра, характеризующие модель, и три параметра, характеризующие индивидуальное взрывчатое вещество. Совпадение экспериментальных и расчетных данных не хуже, чем в известных моделях Беккера — Кистяковского — Вильсона и Леннарда — Джонса — Девоншайра.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, скорость детонации, неэмпирические методы расчета.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно представлениям гидродинамической теории детонации [1] в плоской детонационной волне следует различать две зоны, разделенные состоянием (плоскостью) Жуге. В зоне повышенных давлений, примыкающей к ударному фронту, скорость процессов превращения взрывчатого вещества (химпик) определяется скоростью химических реакций, в зоне разрежения характеристики процесса определяются законами газо- и термодинамики. Существующие методы описания детонации базируются на анализе процессов в зоне (волне) разрежения. Такой подход наиболее приемлем при рассмотрении процесса детонации в идеальных газах, для которых уравнения состояния известны и допускают независимую от взрывных экспериментов проверку в статических условиях.

Уже при умеренно высоких давлениях ($0,5 \div 5,0$ МПа) экспериментально фиксируются эффекты неидеальности газа [2] и предлагаются способы ее учета [3]. Для взрывчатого вещества (ВВ) в конденсированном состоянии уравнения состояния изначально неизвестны и какая-либо удовлетворительная теория отсутствует [4]. Построение диаграмм состояния для ВВ в статических условиях до типичных для процесса детонации значений давления и особенно температуры также невозможно. Поэтому реально для ВВ в конденсированном состоянии решается не прямая (расчет скорости и давления исходя из каких-либо физико-химических характеристик ВВ, в том числе и уравнений состояния, определяемых из независимых невзрывных экспериментов), а обратная задача (уравнения состояния определяются

исходя из результатов взрывных экспериментов). В этой связи в работе [5] отмечается, что «лагранжев анализ характеризуется независимостью от формы уравнения состояния, ибо последнее получается в результате расчетов, а не служит их отправной точкой».

Существует довольно много эмпирических и полуэмпирических способов расчета параметров (преимущественно скорости детонации), однако они недостаточно хорошо согласуются друг с другом (и соответственно с экспериментом). Например, сравнение результатов расчета скорости детонации двух модельных соединений шестью различными эмпирическими способами [6] дает различия порядка 1 км/с, наиболее «правильный» способ при этом не указан.

МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ДЕТОНАЦИИ ВВ

Предлагаемая модель основывается на описании процессов в зоне химических реакций. При этом речь идет не о неправильности положений гидродинамической теории детонации или существующих методов решения уравнений газо- и термодинамики [1] и не о множественности решений [7], из которых имеющее физический смысл определяется на основе некоторых правил отбора, а о другом способе, дающем единственное физически верное решение.

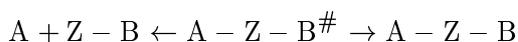
Предлагаемая модель относится к ВВ в индивидуальном высокоплотном состоянии (при плотности монокристалла) и описывает процесс стационарной детонации. Она основывается на следующих утверждениях, по большей части ранее уже высказывавшихся в литературе.

1. Скорость детонации определяется процессами в зоне химической реакции, и процессы в дозвуковой области никакого влияния на эту зону оказывать не могут.

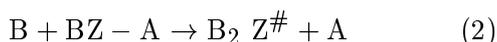
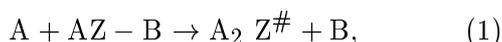
2. ВВ частично разлагается непосредственно в зоне роста давления. Данное утверждение неоднократно высказывалось (см. обзор [8] и цитируемую в нем литературу) и подтверждено экспериментально [9]. Под частичным разложением будем понимать не разложение части ВВ до конечных продуктов, а частичное (не до конечных продуктов) превращение всего ВВ.

3. Разложение ВВ в зоне роста давления идет по цепному механизму, при этом характер цепей не энергетический, а корпускулярный. Это же неоднократно утверждалось в трудах многочисленных исследователей, например К. К. Андреева, В. Э. Гарнера, Н. Н. Семенова, Б. Льюиса, С. З. Рогинского, А. Мюраура [10].

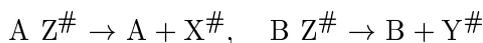
4. В общем виде уравнение цепной химической реакции имеет следующий вид:
иницирование



протекает за пределами стационарной области и соответственно не влияет на процессы в ней;
рост цепи



протекает в зоне химической реакции;
реакции разветвления цепи



в стационарном случае (детонация — процесс стационарный) имеют такую же скорость генерации переносчиков взаимодействия А, В, как и

реакции гибели



и суммарная скорость процесса определяется скоростью реакций в цикле (1), (2), а точнее, самой медленной стадией.

Здесь AZB — молекула исходного ВВ; А и В — переносчики взаимодействия (некоторые функциональные группы в молекуле ВВ); AZ[#] и BZ[#] — промежуточные продукты в возбужденном состоянии, способные к разветвлению цепи (генерации переносчиков взаимодействия

А и В и других продуктов (X и Y) разложения ВВ), характер разрыва химических связей (гомо- или гетеролитический) для дальнейшего рассмотрения роли не играет.

5. Выбор функциональных групп А и В должен отвечать следующим (желательным) требованиям:

для достаточно широкого класса ВВ (как химических соединений) это должны быть одни и те же функциональные группы;

из кинетических соображений генерация одной группы должна сопровождаться разрывом одной химической связи;

из энергетических соображений группа А в свободном состоянии (молекулы, атома, радикала) должна быть восстановителем, группа В — окислителем;

по возможности это должны быть те самые функциональные группы, которые обуславливают взрывчатые свойства вещества.

Для достаточно широкого класса ВВ (как химических соединений — нитросоединений) в качестве А может быть выбран атом водорода Н (удовлетворяет первым трем требованиям), в качестве В — нитрогруппа (в свободном состоянии — молекула NO₂, удовлетворяющая всем четырем требованиям). В данной модели условия существования детонации предполагаются достаточными, в качестве необходимых условий может быть выбрана сбалансированность групп А и В в молекуле ВВ. Для соединений других классов на основе аналогичных рассуждений могут быть выбраны другие функциональные группы. Результаты представлены в табл. 1.

6. Константа скорости химической реакции в соответствии с уравнением Аррениуса имеет вид $k = A \exp(-E/RT)$, где предэкспонент А имеет смысл частоты колебаний ω по некоторой координате реакции или числу попыток совершить реакцию, например разорвать химическую связь; выражение $\exp(-E/RT)$ определяет долю молекул, имеющих достаточную энергию для совершения реакции, в частности для преодоления потенциального барьера; E — энергия активации лимитирующей (наиболее медленной в цикле (1), (2)) стадии разложения; R — универсальная газовая постоянная; T — температура. При $T \rightarrow \infty \exp(-E/RT) = 1$ и в детонационном режиме $k = A$. Таким образом, константа k не может быть больше предэкспоненциального множителя.

Таблица 1

Функциональные группы ВВ в уравнениях (1), (2), характеристические колебания, определяющие их уход из молекулы ВВ, диапазон частот данных колебаний согласно [10, 12, 18]

Класс ВВ	А			В		
	Функциональная группа	Характер колебания	ν , см^{-1}	Функциональная группа	Характер колебания	ν , см^{-1}
Алифатические C,N- и O-нитросоединения	H	Валентное симметричное C—N	3000 ÷ 3100	<u>NO₂</u>	<u>Валентное симметричное Z—NO₂</u>	<u>1250 ÷ 1400</u>
Ароматические нитросоединения	<u>H</u>	<u>Внеплоскостное C—N</u>	<u>900 ÷ 1000</u>	NO ₂	Валентное симметричное Z—NO ₂	1350 ÷ 1400
Алифатические дифторамины	H	Валентное симметричное C—N	3000 ÷ 3100	<u>F</u>	<u>Валентное симметричное N—F</u>	<u>900 ÷ 1000</u>
Нитрофураны, гексанитробензол, тетранитрометан (безводородные нитросоединения)	<u>NO₂</u>	<u>Валентное симметричное Z—NO₂</u>	<u>1250 ÷ 1350</u>	<u>NO₂</u>	<u>Валентное симметричное Z—NO₂</u>	<u>1250 ÷ 1350</u>
Оксид азота (II)	<u>N</u>	<u>Валентное симметричное N—O</u>	<u>1554</u>	<u>O</u>	<u>Валентное симметричное N—O</u>	<u>1554</u>
Азид свинца	<u>N</u>	<u>Валентное симметричное N≡N</u>	<u>1282</u>	<u>N₂</u>	<u>Валентное симметричное N≡N</u>	<u>1282</u>
Фульминат ртути	<u>C</u>	<u>Валентное симметричное N≡O</u>	<u>1385</u>	<u>NO</u>	<u>Валентное симметричное N≡O</u>	<u>1385</u>
Смесь бензола и четыреххлористого углерода под действием ударных волн	H	—	—	Cl	—	—

Примечание. Подчеркнуты величины, относящиеся к лимитирующей стадии.

7. Механизмы элиминирования групп H и NO₂ в органической химии известны [11], соответствующие схемы приведены на рис. 1, 2. Выделены отвечающие за скорость этих процессов колебания в молекуле ВВ. Частоты таких колебаний также идентифицированы (преимущественно для аналитических целей) и могут быть определены из инфракрасных спектров ВВ [12, 13].

8. В зоне роста давления реакция протекает с максимально возможной скоростью, тогда

$$k = A = \omega. \quad (3)$$

9. В конденсированной фазе взаимодействие передается от молекулы к молекуле на расстояние X за время ω^{-1} в произвольном направлении. В первом приближении в качестве расстояния X можно принять средний диаметр молекул ВВ в предположении сферичности их формы и гексагональности упаковки, что, вероятно, справедливо для жидких ВВ с небольшим размером молекул (модель гексагонально упакованных шаров (ГУШ)). Тогда

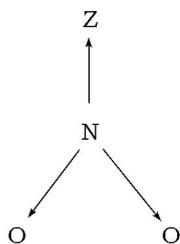


Рис. 1. Схема симметричного валентного колебания группы Z—NO₂

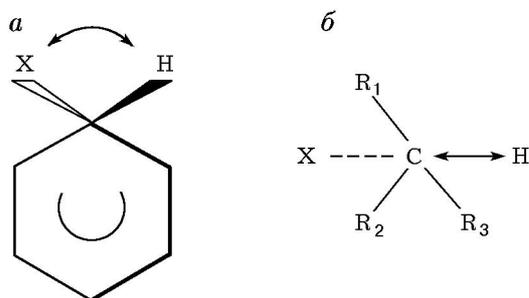


Рис. 2. Схема механизма замещения S_N2 в ароматическом (а) и алифатическом (б) рядах согласно [16]:

стрелками показано соответствующее характеристическое колебание

$$X = (6\alpha\mu/\pi\rho N_A)^{1/3}, \quad (4)$$

где α — коэффициент упаковки, равный 0,74 для гексагональной плотнейшей упаковки; μ — молекулярная масса ВВ; ρ — плотность ВВ, г/см³; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — постоянная Авогадро.

10. Взаимодействие передается в произвольном направлении. Отсюда следует, что в модели ГУШ осредняющий по направлению коэффициент равен

$$\sigma = 1/\pi \quad (5)$$

(возникает из «задачи Бюффона о бросании иглы» [14]); для анизотропных (кристаллических) ВВ в предположении равной вероятности передачи взаимодействия вдоль кристаллографических осей для примитивных кристаллических решеток будет

$$\sigma = \xi/\pi, \quad (6)$$

где $\xi = (a + b + c)/V^{1/3}$ — коэффициент анизотропии, a, b, c — длины элементарных трансляций вдоль кристаллографических осей, V — объем элементарной ячейки.

11. В этом случае в модели ГУШ выражение для скорости детонации приобретает вид $D = \sigma X \omega$. Воспользовавшись формулами (3)–(5) и учитывая, что в спектроскопической практике для характеристики колебания вместо частоты ω обычно используется волновое число $\nu = \omega/c$, где c — скорость света, перепишем его в виде

$$D = c\nu\sigma(6\alpha\mu/\pi\rho N_A)^{1/3}. \quad (7)$$

После подстановки в уравнение (7) численных значений констант получим

$$D = 1,27\nu(\mu/\rho)^{1/3}, \quad (8)$$

где волновое число колебания ν , определяющее предэкспонент лимитирующей стадии реакции (1), (2), измеряется в см⁻¹, ρ — в г/см³, тогда размерность D — м/с. Для анизотропной модели правые части выражений (7), (8) дополнительно умножаются на ξ :

$$D = 1,27\xi\nu(\mu/\rho)^{1/3}. \quad (9)$$

Учитывая, что параметры кристаллической решетки известны не для всех ВВ, расчеты проводили преимущественно в изотропном приближении ГУШ, в котором достаточно знания плотности ВВ. Как будет показано ниже, пренебрежение анизотропией кристалла ВВ приводит к погрешностям порядка 10 %.

В табл. 2 приведены исходные данные для расчета D в приближении ГУШ, в табл. 3 — параметры кристаллической решетки ВВ для расчетов ξ ; в табл. 4, 5 — результаты расчетов D по формулам (7)–(9) в сравнении с экспериментальными данными и с рассчитанными в [4] по уравнениям состояния Беккера — Кистяковского — Вильсона (ВКВ) и Леннарда — Джонса — Девоншайра (LJD).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Критерии точности приближения

Согласно [4] уравнение состояния достаточно пригодно, если рассчитанные и экспериментальные значения скорости детонации различаются не более чем на 10 % (или на ≈ 500 м/с). В последнем случае автор [4] предпочитает говорить о неидеальном поведении ВВ. В соответствии с этими критериями анализ данных табл. 4 показывает хорошее совпадение результатов расчета по формулам

Таблица 2

Параметры уравнений (8), (9) для исследованных ВВ

Класс ВВ	ВВ	ν , см ⁻¹	ρ , г/см ³	μ
Алифатические нитросоединения	Нитрометан	1385 [23, 24]	1,128 [4], 1,137 [25]	61
	Метилнитрат	1279 [12]	1,21 [25]	77
	Этилнитрат	1279 [12]	1,1044 [25]	89
	Динитрат этиленгликоля	1279 [12]	1,3846 [25]	196
	Тринитрат глицерина	1276 ÷ 1293 [26]	1,594 [25]	227
	Маннитгексанитрат	1273 [27]	1,73 [25]	452
	Тетранитропентаэритрит	1265 [27]	1,77 [4]	316
	Гексоген	1270 [27]	1,8 [4]	222
	β -Октоген	1289 [27]	1,9 [4]	316
Ароматические нитросоединения	Тринитротолуол (расплав)	934 [27]	1,447 [4]	227
	Тринитротолуол (твердый)	934 [27]	1,64 [4]	227
	<i>m</i> -Динитробензол	1010 [27]	1,56 [25]	168
	Тринитробензол	1010 [27]	1,69 [25]	213
	Пикрат аммония	934 [27]	1,55 [4]	245
Безводородные нитросоединения	Тетранитрометан	1265 [26]	1,64 [4]	196
	Гексанитробензол	1350 [27, 28]	1,973 [4], 2,0 [28]	348
	3,4-Динитрофуразан	1350 [21]	1,62 [10]	160
	<i>bis</i> -(3-Нитрофуразан-4-ил)	1350 [21]	1,85 [10]	228
	<i>bis</i> -(3-Нитрофуразан-4-ил)оксид	1350 [21]	1,907 [10]	244
	<i>bis</i> -(3-Нитрофуразан-4-ил)диазо-N-оксид	1350 [21]	1,82 [10]	272
Алифатические дифтораминаы	<i>bis</i> -(1,4-Дифторамино)пентен-2	945 [29, 30]	1,22 [31]	172
	<i>bis</i> -(1,4-Дифторамино)бутен-2	945 [29, 30]	1,22 [31]	158
	<i>tetra</i> <i>bis</i> -(1,2,3,4-Дифторамино)пентан	945 [29, 30]	1,51 [31]	276
	<i>bis</i> -(1,4-Дифторамино)бутан	945 [29, 30]	1,2 [31]	160
	<i>bis</i> -(1,2-Дифторамино)пропан	945 [29, 30]	1,26 [31]	148
Азиды	α -Азид свинца	1282 [12, 32]	4,71 [32]	291
Фульминаты	Гремучая ртуть	1385 [12, 32]	4,39 [32]	284
Оксид азота (II)	Оксид азота (II)	1554 [33]	1,3 [4]	30

(7)–(9) с экспериментальными данными для оксида азота (II), нитрометана, метилнитрата, динитрата этиленгликоля, тринитрата глицерина, трех органических дифтораминов и расплавленного тринитротолуола, т. е. для ВВ с относительно небольшим размером молекулы, сбалансированных по содержанию групп А и В в указанном выше смысле. Несколько худшее совпадение расчетных и эксперименталь-

ных данных для этилнитрата, расплавленного динитронафталина и *bis*-(2,4 дифторамино)пентана связано, вероятно, именно с такой несбалансированностью. Например, у динитронафталина на два положения в молекуле, при атаке которых (см. рис. 1, 2) может генерироваться нитрогруппа, приходится шесть положений, из которых может генерироваться атом Н ($A/B = 3$); в ряду гомологичных нитрос-

Таблица 3
Тип, параметры кристаллической решетки и коэффициент анизотропии ξ анизотропных ВВ

ВВ	Тип решетки	a	b	c	β , град	ξ
Тринитробензол	Ромбическая [34]	12,77	26,97	9,74	—	1,102
Тринитротолуол	Ромбическая [26]	20,7	6,09	15,03	—	1,127
α -Азид свинца	Ромбическая [32]	11,312	16,246	6,628	—	1,067
β -Октоген	Моноклинная [26]	6,50	10,93	7,32	103,3	1,035
Гексанитробензол	Гексагональная [28]	13,22	9,13	9,68	95,5	1*

П р и м е ч а н и е. *Для гексагональной упаковки по определению $\xi = 1$.

Таблица 4
Сравнение результатов расчетов скорости детонации по уравнениям (7), (8) (D_8) и уравнениям состояния ВКВ, LJD [4] (D_4) с экспериментальными данными для жидких ВВ

Вещество	$D_{\text{экс}}$, м/с	D_8 , м/с	$\frac{D_8 - D_{\text{экс}}}{D_{\text{экс}}}$, %	D_4 , м/с	$\frac{D_4 - D_{\text{экс}}}{D_{\text{экс}}}$, %
Оксид азота (II)	5620 [4]	5619	-0,02	5145 ÷ 5607	-8,5 ÷ -0,2
Нитрометан	<u>6290</u> [4] 6050 ÷ 6650 [25]	6602	5,0	6339 ÷ 6463	0,8 ÷ 2,7
Метилнитрат	6400 [25]	6485	1,3	—	—
Этилнитрат	6020 [25]	7016	16,5	—	—
Динитрат этиленгликоля	<u>7500</u> ± 100 [25]	7593	1,2	—	—
Тринитрат глицерина	7580 [4] 8040 [25] 8000 ÷ <u>8500</u> [26]	8462 ÷ 8575	-0,5 ÷ 0,9	7111 ÷ 7700	-6,2 ÷ 1,6
Тринитротолуол (расплав)	6580 [4]	6397	-2,8	6251 ÷ 6556	-5,0 ÷ -0,4
Динитронафталин (расплав)	5140 (173 °C) 5240 (183 °C) [25]	5562 (1,8-динитро) 5929 (1,5-динитро)	7,2 14,2	—	—
Гексанитробензол (твердый)	<u>9500</u> [26] ≈9300 [4]	9573	0,8	8411 ÷ 8466	-9,5 ÷ -9,0
<i>бис</i> -(1,4-Дифторамино) пентан-2	<u>5600</u> ± 100 [31]	6223	11,2	—	—
<i>бис</i> -(1,4-Дифторамино) бутан-2	<u>6000</u> ± 100 [31]	6072	1,2	—	—
<i>тетра</i> <i>бис</i> -(1,2,3,4-Дифторамино) пентан	<u>7000</u> ± 100 [31]	6811	-2,7	—	—
<i>бис</i> -(1,4-Дифторамино) бутан	6000 [31]	6131	2,2	—	—
<i>бис</i> -(1,2-Дифторамино) пропан	6300 [31]	5851	-7,1	—	—
3,4-Динитрофуразан	7980 [10]	7926	-0,7	—	—

П р и м е ч а н и е. * При расчете использованы подчеркнутые значения $D_{\text{экс}}$.

Таблица 5

Сравнение результатов расчетов скорости детонации по уравнениям (8), (9) (D_9) и уравнениям состояния ВКВ, LJD [4] (D_4) с экспериментальными данными для твердых и жидких ВВ по нестандартным моделям

Вещество	Модель	$D_{экс}$, м/с	D_9 , м/с	$\frac{D_9 - D_{экс}}{D_{экс}}$, %	D_4 , м/с	$\frac{D_4 - D_{экс}}{D_{экс}}$, %*
Маннитгексанитрат	1/2+ГУШ	8260 [25]	8203	-0,7	—	—
Фульминат ртути	1/2+ГУШ	5600** [32]	5608	0,15	—	—
Тетранитрометан (жидкий)	1/2+ГУШ	<u>6360</u> [4] 6200 ÷ 6680 [25]	6280	-1,3	5734 ÷ 6421	-9,8 ÷ 1,0
Гексоген	ГУШ	8754 [4]	8029	-9,2	8263 ÷ 8778	-5,6 ÷ 0,3
Тетранитропентаэритрит	ГУШ	8300 [4]	9046	9,0	8087 ÷ 8421	-2,6 ÷ 1,5
Пикрат аммония	ГУШ	6850 [4]	6422	-6,2	6589 ÷ 6986	-3,8 ÷ 2,0
<i>m</i> -Динитробензол	ГУШ	6100 [26]	6103	0,04	—	—
<i>bis</i> -(3-Нитрофуразан-4-ил)	ГУШ	8651 [10]	8533	-1,4	—	—
<i>bis</i> -(3-Нитрофуразан-4-ил) оксид	ГУШ	9200 [10]	8639	-6,5	—	—
<i>bis</i> -(3-Нитрофуразан-4-ил) диазо-N-оксид	ГУШ	9020 [10]	9099	8,7	—	—
Тринитротолуол	Анизотропная	6950 [4]	6912	-0,54	6950 ÷ 7197	0 ÷ 3,6
Тринитробензол	Анизотропная	7300 [26]	7087	-2,9	—	—
Октоген	Анизотропная	9100 [4]	9117	0,2	8556 ÷ 9215	-6,0 ÷ 1,3
α -Азид свинца	Анизотропная +1/2	5400** [32]	5452	0,97	—	—

Примечание. *При расчете ошибки использованы подчеркнутые значения $D_{экс}$. ** Экстраполировано по данным [32] на плотность монокристалла.

пиртов отклонение расчетного значения D от экспериментального меняется симбатно с отношением А/В (для метилнитрата А/В = 1) и погрешность расчета близка к ошибке измерения (1,3 и 1 % соответственно), для этилнитрата А/В = 2 и ошибка расчета возрастает до 16,5 %; для пропилнитрата А/В = 3 и пропилнитрат не детонирует.

Для кристаллических ВВ с известными параметрами решетки (см. табл. 5) расчетные и экспериментальные значения скорости детонации совпадают с точностью до 1 %, что соответствует точности экспериментального измерения данной величины. Учитывая, что по определению $\xi > 1$, и, как показывают результаты расчетов для ВВ с известными параметрами решетки, $\xi \leq 1,1$, с помощью модели ГУШ для кристаллического ВВ можно вычислить значение скорости детонации с точностью до 10 %.

Например, для пяти ВВ в табл. 4, для которых взяты значения D , вычисленные в [4] по уравнениям ВКВ и LJD, относительная средняя погрешность расчета по формулам (7), (8) составляет 2,4 %, по уравнениям состояния ВКВ и LJD — 5,64 %. При этом следует отметить, что уравнение (7) содержит параметры ρ , μ , ν , характеризующие индивидуальное ВВ, и параметры $\sigma = \xi/\pi$, $\alpha = 0,74$ и $\xi = 1 \div 1,1$, характеризующие модель. Ни один из них не является эмпирическим. Уравнения состояния ВКВ и LJD включают несколько десятков параметров, значительная часть которых носит откровенно эмпирический характер.

Ограничения в использовании модели ГУШ

1. Модель предназначена для ВВ, сбалансированных по содержанию горючего и окислителя (о несбалансированности по содержанию

групп А и В говорилось выше). При этом следует подчеркнуть, что речь идет о примерном равенстве в молекуле ВВ функциональных групп, генерирующих переносчики взаимодействия А и В, а не о сбалансированности в термодинамическом смысле.

2. Ширина линии характерного колебания в ИК-спектре конечна. Для сравнения в табл. 3 для нитроглицерина приведено значение не максимума поглощения, а диапазон на полувысоте соответствующей линии.

3. Достаточный большой размер молекулы ВВ приводит к тому, что последняя не успевает разрушиться за время одного характеристического колебания. Например, в ряду гомологичных нитратов многоатомных спиртов общей формулы $\text{H}-(\text{CHONO}_2)_n-\text{H}$ для первых трех членов ряда: метилнитрата, динитрата этиленгликоля и нитроглицерина (см. табл. 4) — наблюдается хорошее (с точностью до 1%) совпадение экспериментальных и расчетных данных. Молекула маннитгексанитрата $\text{H}-(\text{CHONO}_2)_6-\text{H}$ слишком велика для основной модели, при этом хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных достигается при подстановке в формулы (7), (8) половинного значения молекулярной массы (ситуация, когда каждая половина молекулы реагирует самостоятельно) (см. табл. 5). Указанная модификация модели ГУШ может быть названа моделью 1/2. Для тетранитропентаэритрита $\text{C}[-(\text{CH}_2\text{ONO}_2)]_4$, вероятно, реализуется переходный режим от основной модели к модели 1/2. В азиде свинца и гремучей ртути взрывчатые свойства обусловлены реакциями соответственно азид- и фульминат-ионов, при этом каждый ион реагирует самостоятельно, что обуславливает использование в уравнениях (7)–(9) половинного значения молекулярной массы. В известной степени аналогична ситуация и для случая с оксидом азота (II) (см. табл. 1), в жидком состоянии содержащим 30% димера $(\text{NO})_2$, тем не менее составляющие его молекулы связаны слабо и реагируют независимо друг от друга. Для тетранитрометана правомерность применения модели 1/2 связана со стабильностью остатка $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, например, ион $\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$ вполне стабилен в водных растворах.

4. Форма молекулы может отличаться от сферической. Введение здесь каких-либо коэффициентов асимметрии по аналогии с кристаллическими ВВ, вероятно, даст эффекты того

же порядка (10%), при этом данная процедура представляется малопродуктивной, поскольку отсутствуют какие-либо объективные экспериментальные критерии оценки подобной асимметрии.

5. Введенная в уравнения (3)–(9) величина ρ служит для определения диаметра молекулы ВВ. Именно этим объясняется тот факт, что большинство расчетов в настоящей работе проведено для жидкостей. Для твердых ВВ вследствие их пористости значения плотностей почти никогда не достигают рентгенографических и, таким образом, значение X фиктивно завышается, что, вероятно, также входит в возможную ошибку порядка 10%, приемлемую с точки зрения [4].

Экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу рассматриваемой модели

1. Распространение «плазмы» продуктов детонации впереди ударной волны. Данное явление наблюдалось в [15], в составе этих продуктов зафиксированы атомарный водород [16] и двуокись азота [15].

2. Влияние частоты характеристического колебания на скорость детонации. В [16] сообщается о возрастании скорости детонации нитрометана с 6,3 до 6,73 км/с (на 6,8%) при добавке 0,05% диэтилентриамин, что считается труднообъяснимым с точки зрения гидродинамической теории детонации. В [17] сообщается об образовании нитрометаном ацианиона в данных условиях, что ведет к возрастанию частоты колебания нитрогруппы с 1402 до 1489 cm^{-1} (на 6,2%). В [16] приведено довольно много доводов в пользу применения кинетических, а не гидродинамических методов при описании процесса детонации. Данный пример выбран для иллюстрации правильности выбора лимитирующей стадии при детонационном разложении нитрометана и правомочности утверждения, что константа скорости в данных условиях равна частоте характеристического колебания.

3. Анизотропия ВВ в конденсированной фазе. В этом случае должна наблюдаться и анизотропия скорости детонации, но подобные сведения в литературе отсутствуют. Экспериментально наблюдалась анизотропия скорости детонации в резиноподобном ВВ в растянутом состоянии, при этом скорость детонации в направлении, параллельном направлению растяжения (с большим расстоянием между моле-

кулами, чем в нерастянутом состоянии), была приблизительно на 10% больше, чем в перпендикулярном направлении [3] (с расстоянием между молекулами, как правило, меньшим, чем в нерастянутом состоянии).

4. Механизмы инициирования разложения ВВ в области роста давления. Эти механизмы уже обсуждались в литературе. Например, в [8] дан обзор различных механизмов ударного разогрева, в [15] сообщается о распространении впереди фронта ударной волны «плазмы» продуктов частичного разложения, в модели «Forest Fire» [4] просто предполагается пропорциональность степени разложения ВВ давлению в ударном фронте, что свидетельствует о дискусионности данного вопроса. Тем более отсутствуют экспериментальные сведения о кинетике превращения ВВ в данной области. Тем не менее до определенной степени процесс детонационного превращения можно моделировать, с одной стороны, обычным термическим разложением ВВ при умеренно высоких температурах в несколько сотен градусов Кельвина, с другой стороны, превращением молекулы ВВ в ионизационной камере масс-спектрометра при воздействии электронного удара. Для этих крайних случаев кинетика распада молекулы ВВ изучена существенно лучше (по соотношению $E = kT$, где E — энергия, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, энергии 1 эВ соответствует температура порядка 10^4 К, а обычному термическому разложению отвечает «энергия инициирования» $0,01 \div 0,1$ эВ, детонации — $0,1 \div 1$ эВ, ионизации электронным ударом в масс-спектроскопии — $10 \div 100$ эВ). В обоих случаях в качестве стадий, определяющих скорость превращения ВВ, фигурирует отрыв нитрогруппы или атома водорода, например, в случае термического разложения тротила [18] и нитраминов [19], для масс-спектров алифатических нитросоединений [20] и нитрофуранов [21].

5. Перенос функциональных групп. В частности, перенос атома водорода от молекулы к молекуле при воздействии ударных волн, аналогичный реакциям (1), (2), наблюдался экспериментально. Например, в [22] сообщается, что действие ударных волн на смесь бензола и четыреххлористого углерода ведет к образованию хлороформа и хлорбензола, т. е. к переносу атома Н от молекулы бензола к молекуле четыреххлористого углерода с образо-

ванием хлороформа и к переносу атома Cl от молекулы четыреххлористого углерода к молекуле бензола с образованием хлорбензола (см. табл. 1).

В дальнейшем будет показано, что анализ энергетического спектра переносчиков взаимодействия в реакциях (1), (2) позволяет вычислить давление детонации так же, как и в настоящей статье, не прибегая к эмпирическим коэффициентам и с точностью, близкой к экспериментальной.

ВЫВОДЫ

- Исходя из представлений о кинетике разложения ВВ в зоне химика предложена микроскопическая модель процесса детонации индивидуальных ВВ в высокоплотном конденсированном состоянии, не содержащая в отличие от существующих моделей эмпирических коэффициентов.

- Показано лучшее совпадение экспериментальных и расчетных данных, чем в известных моделях с использованием уравнений состояния ВКВ и LJD.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Математическая** теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
2. **VII коллоквиум** по газодинамике взрыва и реагирующих систем (19–24 августа 1979, Геттинген, ФРГ) // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 4. С. 153. Реферирование доклада Бауэра, Кришнаша, Броше.
3. **Schall R.** On the hydrodynamic theory of detonation // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1989. V. 14, N 4. P. 133–139.
4. **Мейдер Ч.** Численное моделирование детонации. М.: Мир, 1985. С. 12.
5. **Цирель С. В., Вирченко В. А., Красвин С. В.** Особенности применения лагранжева анализа для оценки параметров состояния материала за фронтом УВ // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 1. С. 104–108.
6. **Астахов А. М., Степанов Р. С., Бабушкин А. Ю.** К вопросу о параметрах детонации октанитрокубана // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 1. С. 93–95.
7. **Бачелис Р. Д., Меламед В. Г.** О неединственности стационарных решений для системы уравнений теории горения при кусочно постоянных константе скорости и коэффициентах теплопроводности и диффузии // Докл. АН СССР. 1965. Т. 163, № 6. С. 1338–1341.

8. **Бордзиловский С. А., Караханов С. М., Лобанов В. Ф.** Моделирование ударного инициирования детонации гетерогенных ВВ // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 5. С. 132–147.
9. **Гатиллов Л. А., Ибрагимов Р. А., Кудашов А. В.** О структуре детонационной волны в литом ТНТ // Физика горения взрыва. 1989. Т. 25, № 2. С. 82–84.
10. **Энергетические** конденсированные материалы: Краткий энциклопедический справочник. М.: Янус-К, 1999.
11. **Химическая** энциклопедия: Т. 3. М.: Больш. рос. энцикл., 1992. С. 305–306.
12. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
13. **Priester F., Halik M., Castelli A., Fredericks W.** Analysis of explosives using infrared spectroscopy // Anal. Chem. 1960. V. 32, N 4. P. 495–508.
14. **Большая** советская энциклопедия. М.: ОГИЗ, 1940. Т. 45. С. 332.
15. **Кук М. А.** Наука о промышленных ВВ. М.: Недра, 1980.
16. **Walker F. E.** Quantum mechanics and molecular dynamics calculations provide new evidence for free-radical shock initiation model // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1982. V. 7. P. 2–7.
17. **Constantinou C. P., Pereira C., Chaudri C. S.** Increased concentration of nitromethyl aci-anion in nitromethylmethane — amines mixtures // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1995. V. 20, N 4. P. 200–205.
18. **Дубихин В. В., Матвеев В. Г., Назин Г. М.** Термическое разложение 2,4,6-тринитротолуола в расплаве и растворах // Изв. АН. Сер. хим. 1995. № 2. С. 266–271.
19. **Ермолин Н. Е., Зарко В. Е.** Механизм и кинетика термического разложения циклических нитраминов (обзор) // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 3. С. 10–31.
20. **Aplin R. T., Fisher M., Becher D. et al.** Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. LXXIX. Aliphatic and alicyclic nitro compounds // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87, N 21. P. 4888–4892.
21. **Шереметев А. Б.** Нитро- и нитраминофураны // Российский хим. журн. 1997. Т. 41, № 2. С. 43–54.
22. **Дремин А. Н., Бреусов О. Н.** Химия ударного сжатия // Природа. 1971. № 12. С. 10–17.
23. **Brown J. F.** The infrared spectra of nitro and other oxidized nitrogen compounds // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6341–6351.
24. **Осипов В. Г., Шляпочников В. А., Понизовцев Е. Ф.** Колебательные спектры ароматических соединений // Журн. прикл. спектроскопии. 1968. Т. 8, № 6. С. 1003–1005.
25. **Хмельницкий Л. И.** Справочник по взрывчатым веществам. Ч. II. М.: Воен. Арт. инж. акад. им. Ф. Э. Дзержинского, 1961.
26. **Орлова Е. Ю.** Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1973.
27. **Priester F., Halik M., Castelli A., Fredericks W.** Analysis of explosives using infrared spectroscopy // Anal. Chem. 1960. V. 32, N 4. P. 495–508.
28. **Акопян З. А., Стручков Ю. Т., Дашевский В. Г.** Кристаллическая и молекулярная структура гексанитробензола // Журн. структур. химии. 1966. Т. 7, № 3. С. 408–416.
29. **Cantrell T. S.** The reaction of tetrafluorohydrazine with some cyclic polyolefines // J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 911–915.
30. **Панкратов А. В.** Химия фторидов азота. М.: Химия, 1973.
31. **Воскобойников Н. М. и др.** О скоростях детонации соединений, содержащих дифтораминные группы // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 8. С. 1893–1894.
32. **Багал Л. И.** Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. М.: Машиностроение, 1975.
33. **Справочник** по лазерам. М.: Сов. радио, 1978. Т. 1. С. 114–115.
34. **Справочник** химика. Л.; М.: Госхимиздат, 1963. Т. 1. С. 770.

*Поступила в редакцию 24/X 2000 г.,
в окончательном варианте — 5/IX 2001 г.*