

ДЕТОНАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЩНЫХ И МАЛОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Ю. А. Богданова¹, С. А. Губин¹, Б. Л. Корсунский², В. И. Пепекин²

¹Московский инженерно-физический институт (технический университет), 115409 Москва

²Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, kors@polymer.chph.ras.ru

Приведены экспериментальные и расчетные детонационные характеристики мощных и мало-чувствительных взрывчатых веществ (ВВ). Отмечены особенности высоководородных ВВ. Рассмотрена связь величин, характеризующих мощность и чувствительность ВВ, со структурой их молекул. Обсуждены перспективы создания мощных ВВ.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, детонация, чувствительность к удару.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционным путем повышения мощности взрывчатых веществ (ВВ) является синтез новых энергоемких соединений. Однако в ходе исследования новых ВВ с повышенной мощностью выяснилось, что с увеличением чувствительности ВВ уменьшается безопасность их эксплуатации. Поэтому в последние годы наметилась новая тенденция — создание ВВ с достаточно высокой (хотя и не рекордной) мощностью, но низкой чувствительностью.

В настоящей работе проведены термодинамические расчеты параметров детонации ряда ВВ и проанализированы перспективы их использования. При этом мы сосредоточились на изучении структуры молекул ВВ как одного из важнейших факторов, влияющих на их мощность и чувствительность. По этой причине рассматривались только индивидуальные ВВ.

МОЩНЫЕ ВВ

Расчеты параметров детонации проводились с использованием термодинамического кода TDS на основе физически обоснованных уравнений состояния флюидов (продуктов детонации, находящихся в сверхкритическом состоянии) и согласованной многофазной модели нанодисперсного углерода, включающей уравнения состояния твердых и жидких наночастиц графита и алмаза [1]. Рассчитывались скорость детонации (D_{calc}), давление (p) и температура (T) в точке Чепмена — Жуге, метатель-

ная способность (η) в соответствии с методикой М-40 [2]. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Таблица содержит также полученные в Институте химической физики экспериментальные данные по плотности, стандартной энтальпии образования и скорости детонации, а также рассчитанные на основе энтальпии образования значения максимальной теплоты взрыва (Q_{max}). Последние определяли в предположении, что вода находится в жидкой фазе. Легко усмотреть хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных по скорости детонации. В то же время расчетные значения давления детонации, приведенные в таблице, на 10 ÷ 15 % ниже экспериментальных.

Переходя к анализу данных, приведенных в табл. 1, прежде всего отметим, что октоген (соединение 1) является самым мощным ВВ среди применяемых на практике и потому используется для сравнения (в табл. 1 расчетное значение метательной способности октогена приведено при его плотности 1.875 г/см³, все остальные данные для октогена получены при максимальной плотности 1.902 г/см³).

Четыре других вещества в табл. 1 превосходят по мощности октоген и интересны тем, что представляют разные классы органических соединений.

Гексанитробензол (соединение 2) известен около 50 лет и, по-видимому, является первым органическим ВВ, для которого достигнута плотность 2 г/см³. Он обладает приемлемой чувствительностью и термостабильностью и действительно мощнее октогена. Основным недостатком гексанитробензола, фактически ставший преградой к его использованию, состоит в высокой реакционной способности по

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00076).

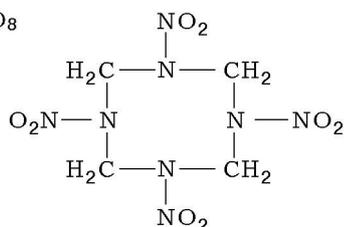
Таблица 1

Характеристики мощных ВВ

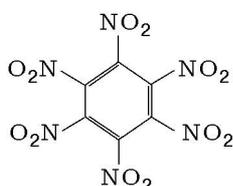
№ п/п	Взрывчатое вещество	Брутто-формула	ΔH_f^0 , ккал/моль	ρ_0 , г/см ³	Q_{\max} , ккал/кг	D_{exp} , м/с	D_{calc} , м/с	p_{calc} , кбар	T , К	η , %	p_{cr} , кбар
1	Октоген	$C_4H_8N_8O_8$	17.9	1.875	1 619	9 150	9 190	364.0	3 689	98.0	7.1
2	Гексанитробензол	$C_6N_6O_{12}$	47.8	2.00	1 758	9 500	9 630	469.0	5 205	104	—
3	Динитродифуроксанил	$C_4N_6O_8$	101.1	1.96	1 790	9 660	9 650	424.0	5 264	103.5	—
4	Динитродиазенофуроксан	$C_4N_8O_8$	160.2	2.002	1 860	10 000*	10 098	476.0	5 202	109.4	2.1
5	Гексанитрогексаазаизовюрцитан	$C_6H_6N_{12}O_{12}$	98.7	2.044	1 659	9 800*	9 908	460.6	4 046	106.0	3.7

*Экстраполяция экспериментальных данных на плотность монокристалла.

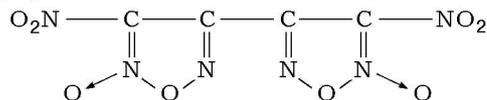
1. $C_4H_8N_8O_8$



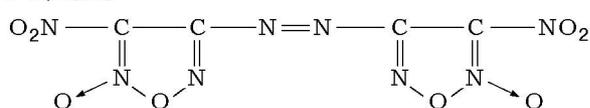
2. $C_6N_6O_{12}$



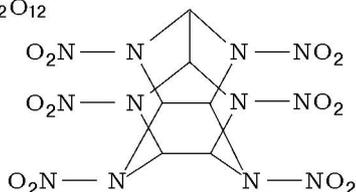
3. $C_4N_6O_8$



4. $C_4N_8O_8$



5. $C_6H_6N_{12}O_{12}$



отношению к парам воды, т. е. в гидролитической неустойчивости. Последняя обусловлена легкостью нуклеофильной атаки воды на нитрогруппу с последующим замещением ее на гидроксильную группу. Этот недостаток, по-видимому, относится к числу неотъемлемых

свойств ароматических и гетероароматических соединений, сильно нагруженных эксплозифорными группами, склонными к нуклеофильному замещению. Это, в частности, нитрогруппы, тринитрометильные и азидные группы. Поэтому при попытках синтеза высокоэнергоемких соединений в ароматическом и гетероароматическом ряду всегда надо считаться с опасностью гидролитической нестабильности, обусловленной присутствием большого числа упомянутых эксплозифорных групп.

Гексанитрогексаазаизовюрцитан (HNIW) (соединение 5), синтезированный в середине 80-х годов прошлого века, был сразу же декларирован его создателями как самое мощное ВВ среди всех известных [3]. Действительно, как видно из табл. 1, HNIW обладает весьма высокой мощностью, что обусловлено особенностью структуры его молекул. HNIW, по-видимому, первый представитель высокоэнергоемких углерод-азотных каркасных соединений. Именно сильнонапряженная каркасная структура предопределяет его высокую энтальпию образования и, что особенно важно, плотность. Каркасная структура HNIW не ароматична, и поэтому он лишен отмеченного выше недостатка аналогов гексанитробензола. HNIW обладает высокой как гидролитической, так и термической стабильностью. В то же время по чувствительности к удару он превосходит октоген и близок к тэну [4]. Чувствительность осложняет перспективы HNIW в качестве компонента топливных составов, хотя и не исключает их.

Химия энергоемких углерод-азотных каркасных соединений начала развиваться совсем недавно. Поэтому возможности этого класса соединений еще не исчерпаны, и здесь можно

ожидать синтеза новых энергоемких веществ, близких по свойствам к HNIW. Следует лишь иметь в виду, что чрезмерная «накачка» энергии в такие соединения и соответствующее повышение энтальпии образования чревато повышением чувствительности и снижением эксплуатационной безопасности [5].

Динитродифуроксанил (соединение 3) принадлежит к классу фуруксанов. Он существенно превосходит октоген как по плотности, так и по скорости детонации. Вещество очень чувствительное и не имеет практической перспективы.

Динитродиазенофуруксан (соединение 4) — это аналог динитродифуроксанила, но по сравнению с последним его молекула содержит еще одну эксплозифорную группу — диазеновую. Данные табл. 1 показывают, что по основным детонационным характеристикам динитродиазенофуруксан превосходит даже HNIW. Иными словами, именно его, а не HNIW следует считать самым мощным из существующих ВВ. В то же время это вещество очень чувствительное [5]. По существу, это — инициирующее ВВ. Таким образом, динитродиазенофуруксан является удачным примером того, как избыточное энергосодержание, обусловленное слабостью химических связей и отражающееся в чрезвычайно высокой энтальпии образования (из табл. 1 видно, что энтальпия образования динитродиазенофуруксана значительно превышает энтальпии образования других, тоже очень мощных ВВ), с одной стороны, обеспечивает рекордные детонационные характеристики, а с другой — делает ВВ непригодным для практического использования.

МАЛОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ВВ

В последние годы в связи с повышенными требованиями к безопасности проблема создания малочувствительных ВВ и составов стала даже более актуальной, чем проблема создания мощных ВВ. Точнее, речь идет о разработке таких ВВ, которые при умеренно высокой мощности обладали бы по возможности низкой чувствительностью.

Поскольку сама чувствительность есть, в сущности, понятие качественное, прежде всего, следует оговорить, о какой чувствительности идет речь.

Принято характеризовать ВВ чувствительностью к разным видам внешних воздействий. В данной работе речь идет только о

чувствительности к удару, которая, как показал многолетний опыт, является достаточно представительной характеристикой ВВ. В свою очередь, чувствительность к удару можно описывать по-разному. Ниже мы для этого используем критическое давление возбуждения взрыва p_{cr} [6]. От других показателей чувствительности к удару (частота взрывов при заданных массе груза и высоте его падения, высота падения груза, соответствующая 50 % взрывов, и др.) величина p_{cr} выгодно отличается тем, что не зависит ни от морфологии частиц, ни от их дисперсности, ни от пористости заряда, являясь, в сущности, физической константой вещества.

В табл. 2 приведены (по результатам расчетов и экспериментальным данным ИХФ РАН) примеры ВВ, отвечающих требованиям достаточно высокой мощности и низкой чувствительности. Исходя из ее рассмотрения, можно попытаться сформулировать общие принципы построения ВВ с такими свойствами (в кратком виде эта проблема рассмотрена в [7]). Во-первых, такие вещества должны иметь не очень высокие энтальпии образования, что обеспечивает им весьма прочные химические связи, пониженные значения максимальной теплоты взрыва и в итоге — низкую чувствительность. Во-вторых, ВВ с требуемыми свойствами должны обладать высокой плотностью, которая даже при небольшой энтальпии образования позволит достичь достаточно высокой мощности.

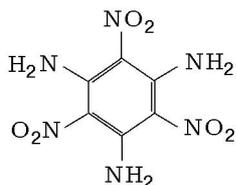
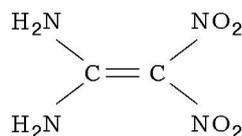
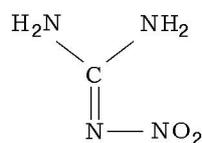
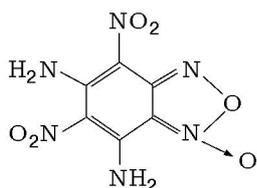
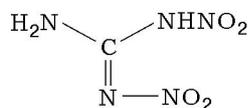
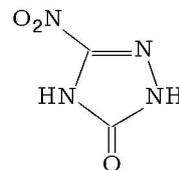
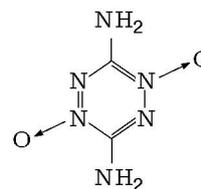
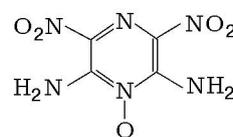
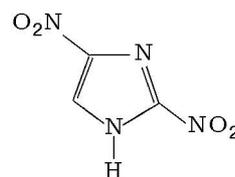
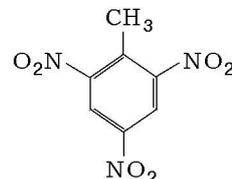
Прежде всего, обратим внимание на то, что энтальпии образования большинства представленных в табл. 2 ВВ значительно ниже соответствующих энтальпий образования из табл. 1. Это означает, что вещества из табл. 2 имеют повышенный уровень термодинамической стабилизации. Такая стабилизация достигается разными путями. Проследим эти пути на примере триаминотринитробензола (ТАТБ, соединение 1 в табл. 2).

Во-первых, эффект стабилизации проявляет сама ароматическая система (электронное сопряжение в бензольном кольце). Во-вторых, амино- и нитрогруппы молекулы ТАТБ также сопряжены с бензольным кольцом. При этом возникает дополнительный фактор. Нитрогруппы вследствие своей электроотрицательности несут эффективный отрицательный заряд, а аминогруппы, будучи электроположительными, — положительный. В результате

Таблица 2

Характеристики малочувствительных ВВ

№ п/п	Взрывчатое вещество	Брутто- формула	ΔH_f^0 , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	ρ_0 , г/см ³	Q_{max} , $\frac{\text{ккал}}{\text{кг}}$	D_{exp} , м/с	D_{calc} , м/с	p , кбар	T , К	η , %	p_{cr} , кбар
1	Триаминотринитробензол	$C_6H_6N_6O_6$	-39.4	1.938	1 190	7 990	8 319	275.7	2 890	82.5	12.5
2	Диаминодинитроэтилен	$C_2H_2N_4O_4$	-31.0	1.885	1 345	8 870	8 898	327.5	3 142	90.4	10.5
3	Нитрогуанидин	$CH_4N_4O_2$	-23.0	1.77	1 091	8 200	8 640	280.1	2 104	83.6	13.8
4	Диаминодинитробензофураксан	$C_6H_4N_6O_6$	21.7	1.98	1 352	—	8 597	302.5	3 294	88.6	10.6
5	Динитрогуанидин	$CH_3N_5O_4$	0	1.880	1 211	9 200	9 212	358	3 176	93.2	8.4
6	Нитротриазолон	$C_2H_2N_4O_3$	-31.0	1.93	1 010	—	8 730	310	2 586	83.3	—
7	Диаминотетразиндиоксид	$C_2H_4N_6O_2$	39.2	1.86	1 221	—	8 784	309	2 690	87.3	—
8	Диаминодинитропиразиноксид	$C_4H_4N_6O_6$	3.1	1.91	1 299	—	8 649	315	3 438	89.3	—
9	Динитроимидазол	$C_3H_2N_4O_4$	4.90	1.76	1 355	—	7 983	260	3 795	85.6	—
10	Тротил	$C_7H_5N_3O_6$	-17.8	1.64	1 399	6 940	6 952	163.4	3 563	74.9	10.6

1. $C_6H_6N_6O_6$ 2. $C_2H_2N_4O_4$ 3. $CH_4N_4O_2$ 4. $C_6H_4N_6O_6$ 5. $CH_3N_5O_4$ 6. $C_2H_2N_4O_3$ 7. $C_2H_4N_6O_2$ 8. $C_4H_4N_6O_6$ 9. $C_3H_2N_4O_4$ 10. $C_7H_5N_3O_6$ 

в кристалле ТАТБ возникают электростатические взаимодействия, которые, с одной стороны, повышают термодинамическую стабильность, а с другой — увеличивают плотность. В-третьих, атомы водорода аминогрупп легко образуют водородные связи с атомами кислорода нитрогрупп с тем же результатом — повышением стабильности (уменьшением энтальпии образования) и увеличением плотности.

Высокая мощность и низкая чувствительность диаминодинитроэтилена (соединение 2 в табл. 2) объясняется так же, как и в случае ТАТБ. Правда, здесь нет бензольного кольца, зато существует сопряжение между амино- и нитрогруппами через двойную связь $C=C$ и так же, как и в ТАТБ, образуются водородные связи.

То же самое можно сказать о диаминодинитробензофуроксане (соединение 4). Фуроксанный цикл весьма энергоемок (его вклад в энтальпию образования достаточно высок), но, в отличие от динитродиазенофуроксана, здесь присутствует дополнительный стабилизирующий фактор — сопряжение бензольного кольца с фуроксановым циклом. Таким образом, наличие фуроксанового цикла в соединении 4 позволяет получить мощное ВВ, но вышеупомянутое сопряжение, хотя и понижает в некоторой степени мощность, обеспечивает эффект термодинамической стабилизации и понижения чувствительности.

Отмеченная выше важность водородных связей обуславливает необходимость присутствия в молекулах ВВ атомов водорода, соединенных с азотом или кислородом. Подобные высоководородные ВВ обладают рядом специфических особенностей, которые целесообразно обсудить.

Наличие водорода приводит к образованию в продуктах взрыва заметных количеств воды. Это сопровождается уменьшением максимальной теплоты взрыва, так как энтальпия образования воды существенно уступает энтальпии образования диоксида углерода. Как видно из табл. 2, максимальные значения теплоты взрыва Q_{\max} высоководородных ВВ невелики. В [5] было обращено внимание на то, что величина Q_{\max} весьма близка (хотя и не равна) к тепловому эффекту реакции в единице объема ВВ до начала расширения продуктов детонации и рассчитывается исходя из энтальпии образования и химического состава ВВ. Кроме того, в [5, 7] прослежена количественная кор-

реляция между величинами p_{cr} и Q_{\max} , свидетельствующая о том, что чувствительность твердых ВВ к удару тем ниже, чем меньше максимальная теплота взрыва.

Максимальная теплота взрыва ТАТБ (табл. 2, соединение 1) существенно меньше, чем даже у тротила (табл. 2, соединение 10), хотя ТАТБ имеет лучший кислородный баланс, а температура продуктов детонации ТАТБ почти на 700 К ниже температуры продуктов детонации тротила. Иными словами, продукты детонации ТАТБ на 700 К «холоднее» продуктов детонации тротила.

Теплота взрыва даже такого достаточно мощного и малочувствительного ВВ, как динитрогуанидин (табл. 2, соединение 5), благодаря присутствию большого количества водорода существенно меньше, чем у тротила.

Плотность ВВ, представленных в табл. 2, находится на уровне $1.64 \div 1.98 \text{ г/см}^3$, что вполне приемлемо для обеспечения достаточно высокой мощности (их метательная способность составляет $74.9 \div 93.2 \%$ относительно октогена) при низкой чувствительности, что подтверждено экспериментально. Так, динитрогуанидин по скорости детонации превосходит даже октоген, а по метательной способности равен гексогену, но существенно менее чувствителен [8].

Нитрогуанидин (табл. 2, соединение 3) имеет самое низкое значение Q_{\max} среди веществ, приведенных в табл. 2. Соответственно низка и его чувствительность. При достаточно высокой плотности прессования вообще не удастся вызвать его детонацию от капсуля-детонатора [9].

Поскольку ТАТБ представляет несомненный интерес как мощное и в то же время малочувствительное ВВ, специально отметим, что при оценке скорости его детонации (равно как и для нитрогуанидина) расчетные значения превышают экспериментальные. Подобная ситуация характерна для всех термодинамических расчетов с любыми уравнениями состояния и для многих экспресс-методов расчета скорости детонации. По-видимому, это связано с неидеальным характером детонации нитрогуанидина и ТАТБ. По мере уменьшения пористости происходит расширение зоны химических реакций [10], что согласуется с чрезвычайно высокой стабильностью и нечувствительностью ТАТБ к сильным ударным волнам и тепловым воздействиям [11].

Одной из причин рассогласования расчетных и экспериментальных данных может быть возможность расслоения продуктов детонации, которые при очень высоких температурах и давлениях способны переходить в сверхкритическое состояние. Идея подобного расслоения, восходящая еще к Ван-дер-Ваальсу, применительно к детонации теоретически проанализирована в [12]. К сожалению, экспериментально подтверждена она пока не нашла. В плане трактовки неидеальности детонации ТАТБ заслуживает также внимания работа [13], в которой установлен двухстадийный характер процесса, причем вторая, относительно медленная стадия обусловлена ростом углеродных наночастиц.

О ПЕРСПЕКТИВАХ СОЗДАНИЯ МОЩНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

В работе [4] были проведены расчеты скорости детонации и мощности органических ВВ при максимально возможной плотности 2.06 г/см^3 и показано, что предельно возможная скорость детонации составляет $10\,500 \text{ м/с}$, а по метательному действию подобное гипотетическое ВВ превосходит октоген на $10 \div 12 \%$. Установлено также, что предельная теплота взрыва составляет $Q_{\text{max}} \approx 2050 \text{ кал/г}$ [5]. ВВ с предельными характеристиками по скорости детонации, теплоте взрыва и мощности будет термически нестабильным, высокочувствительным и потому не представляет практического интереса. Таким образом, результаты работ [4, 5] позволяют сделать вывод, что к настоящему времени возможности повышения мощности органических ВВ за счет «накачки» энергии в их молекулы практически исчерпаны.

В литературе имеются публикации, в которых для получения мощных ВВ рассматривается синтез веществ принципиально новых классов. Так, в [14] обсуждены перспективы полиазотистых соединений типа N_k , где $k = 4 \div 60$. Например, для N_{60} (гипотетический азотный аналог фуллерена C_{60}) прогнозируются на сегодняшний день совершенно фантастические значения: энтальпия образования 546 ккал/моль , скорость детонации 17.3 км/с , давление детонации $\approx 196 \text{ ГПа}$. В настоящее время перспективы синтеза подобных соединений остаются неясными. Однако если даже какое-либо из предполагаемых веществ удастся синтезировать, скорее всего, его высокая

энтальпия образования предопределил чрезвычайно высокую чувствительность и невозможность практического использования.

В последние годы появились работы, в которых обсуждается иной принцип получения высокоэнергоемких веществ. Речь идет о создании метастабильных фаз на основе нанокластеров атомов углерода, азота и даже гелия [15]. Их стабильность определяется не свойствами химических связей, а квантовыми запретами. Не исключая возможности существования подобных кластеров, с точки зрения практики их следует все же рассматривать как гипотетические вещества, возможность создания которых не очевидна.

С практической же точки зрения дальнейший прогресс в создании высокоэнергоемких и умеренно чувствительных ВВ будет, скорее всего, связан с разработкой принципиально новых путей создания взрывчатых составов.

Таким образом, подход, основанный на анализе молекулярной структуры, представляется перспективным для прогнозирования ВВ с приемлемой мощностью и низкой чувствительностью.

ВЫВОДЫ

- Приведены экспериментальные и расчетные данные по параметрам детонации мощных и малочувствительных ВВ.
- Отмечены особенности высоководородных ВВ и обсуждены их перспективы.
- Рассмотрены перспективы создания мощных ВВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Викторов С. Б., Губин С. А., Маклашова И. В., Пепекин В. И. Прогнозирование детонационных характеристик безводородных ВВ // Хим. физика. — 2005. — Т. 24, № 12. — С. 22–45.
2. Пепекин В. И., Губин С. А. Метательная способность органических взрывчатых веществ и их пределы по мощности и скорости детонации // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 1. — С. 99–111.
3. Simpson R. L., Urtiev P. A., Ornellas D. L., Moody G. L., Scribner K. J., Hoffman D. M. CL-20 performance exceeds that HMX and its sensitivity is moderate // Propell., Expl., Pyrot. — 1997. — V. 22, N 5. — P. 249–255.
4. Пепекин В. И. Пределы органических взрывчатых веществ по скорости детонации и мощности // Докл. АН. — 2007. — Т. 414, № 6. — С. 781–783.

5. Пепекин В. И., Корсунский Б. Л., Денисаев А. А. Об энергетике процесса возбуждения взрыва // Докл. АН. — 2008. — Т. 420, № 2. — С. 193–195.
6. Афанасьев Г. Т., Боболев В. К. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. — М.: Наука, 1963.
7. Пепекин В. И., Корсунский Б. Л., Денисаев А. А. Возбуждение взрыва твердых взрывчатых веществ при механическом воздействии // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 5. — С. 101–105.
8. Пепекин В. И., Афанасьев Г. Т. Взрывчатые свойства 1,2-динитрогуанидина и его композиций с графитом // Хим. физика. — 2005. — Т. 24, № 4. — С. 66–68.
9. Urbanski T. Chemistry and Technology of Explosives. — Pergamon Press, 1967. — V. 3. — P. 31.
10. Сильвестров В. В. О зависимости скорости детонации от плотности для ряда взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 116–124.
11. Джексон Р., Грин Л., Барлет Р., Хоуфер У., Крамер П., Ли Р., Нидик-мл. Э., Шоу Л., Вейнгарт Р. Закономерности иницирования и распространения детонации во взрывчатом веществе ТАТБ // Детонация и взрывчатые вещества / Под ред. А. А. Борисова. — М.: Мир, 1981. — С. 323–342.
12. Victorov S. V., Gubin S. A. Application of multiphase carbon models for thermodynamic calculation of HE detonation // Intern. Conf. «Shock Waves in Condensed Matter», St. Petersburg, Russia, 2002. — P. 94–96.
13. Горшков М. М., Гребенкин К. Ф., Жеребцов А. Л., Заикин В. Т., Слободенюков В. М., Ткачев О. В. Кинетика электропроводности продуктов детонации ТАТБ как индикатор процесса роста наночастиц углерода // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 1. — С. 92–98.
14. Талавар М. Б., Сивабалан Р., Астана С. Н., Сингх Х. Новые сверхмощные энергетические материалы // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 3. — С. 29–45.
15. Елесин В. Ф., Дегтяренко Н. Н., Матвеев Н. В., Подливаев А. И., Опенов Л. А. Метастабильный кластер He(4) // ЖЭТФ. — 2005. — Т. 128, № 1. — С. 54–66.

*Поступила в редакцию 4/IX 2007 г.,
в окончательном варианте — 17/IV 2009 г.*
