

**В. Ю. Авдеев, Е. В. Юртаев, А. А. Гидаспов,
Ю. В. Мощенский, Т. П. Серегина**

НАХОЖДЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ВСПЫШКИ БРИЗАНТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПО ТЕРМОГРАММАМ

Ключевые слова: температура вспышки, максимальная температура разложения, температура начала интенсивного разложения, критическая температура теплового взрыва.

Методом ДТА определены значения температуры начала интенсивного и максимальной температуры разложения ($T_{\text{нир}}$, T_{max}) для 22 бризантных взрывчатых веществ (БВВ) различных классов. Для них по ГОСТ Р 22.2.07-94 определены температуры вспышки при постоянной температуре нагрева ($T_{\text{всп}}(1)$) и при 5 секундной задержке ($T_{\text{всп}}(5с)$). Обнаружены линейные корреляционные зависимости между: $T_{\text{всп}}(1)$ и $T_{\text{нир}}$; $T_{\text{всп}}(1)$ и T_{max} ; $T_{\text{всп}}(5с)$ и $T_{\text{нир}}$; $T_{\text{всп}}(5с)$ и T_{max} . Обнаружена линейная корреляционная зависимость между критической температурой теплового взрыва (T_{cr}) и T_{max} для 8 БВВ.

Keywords: burst temperature, maximum deflagration temperature, temperature of the intensive deflagration beginning, critical temperature of the thermal explosion.

The values of the temperature of the intensive deflagration beginning and the maximum deflagration temperature were determined for 22 secondary explosives of different classes using DTA method (T_{db} and T_{max}). The constant heating burst temperature ($T_{\text{burst}}(1)$) and the 5-second delay burst temperature ($T_{\text{burst}}(5s)$) according to the state standard GOST R 22.2.07-94 for the same explosives were found. The linear correlations between the: $T_{\text{burst}}(1)$ and T_{db} , $T_{\text{burst}}(1)$ and T_{max} , $T_{\text{burst}}(5s)$ and T_{db} , $T_{\text{burst}}(5s)$ and T_{max} were found. The correlation between the critical temperature of the thermal explosion (T_{cr}) and T_{max} for eight secondary explosives was obtained.

В России принятой характеристикой чувствительности инициирующих (ИВВ) и бризантных взрывчатых веществ (БВВ) к тепловому воздействию является температура вспышки ($T_{\text{всп}}$). Существует два способа определения $T_{\text{всп}}$, которые заключаются в нагреве ВВ, помещенного в гильзу КД №8, в бане заполненной сплавом Вуда [1-7]. Первый метод считается предварительным и заключается в нагревании ВВ, начиная со 100 °С, с постоянной скоростью и фиксированием значения температуры, при котором происходит вспышка ($T_{\text{всп}}(1)$). Вторым методом является наиболее распространенным и стандартизированным [4]: определение $T_{\text{всп}}$ при 5 секундной задержке ($T_{\text{всп}}(5с)$) с навеской для ИВВ $m = 0,02$ г и для БВВ $m = 0,05...0,1$ г. По этому методу испытания проводят при постоянной температуре, фиксируя время задержки вспышки, т.е. время τ между моментом введения гильзы с ВВ в нагретую при постоянной температуре (T) баню и моментом вспышки ВВ. По графикам в координатах τ и T ($\ln \tau$ и $1/T$) или без их построения находят $T_{\text{всп}}(5с)$.

Для новых взрывчатых веществ (ВВ) чувствительность к тепловому воздействию первично характеризуют температурой начала интенсивного разложения ($T_{\text{нир}}$) и максимальной температурой разложения (T_{max}), которые определяются методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [8,9,10,11]. При этом предполагается, что для ВВ значение $T_{\text{нир}}$ и T_{max} находится в некотором соответствии с $T_{\text{всп}}(1)$, $T_{\text{всп}}(5с)$. Значения $T_{\text{всп}}(1)$, $T_{\text{всп}}(5с)$, $T_{\text{нир}}$ и T_{max} не являются физико-химическими константами ВВ и зависят от условий проведения эксперимента: скорости нагрева, массы навески ВВ и др. Например, значения $T_{\text{всп}}(1)$ и $T_{\text{всп}}(5с)$ уменьшаются при увеличении навески ВВ, а значения $T_{\text{нир}}$ и T_{max}

увеличиваются при увеличении скорости нагревания. Поэтому при приведении значений $T_{\text{всп}}(1)$, $T_{\text{всп}}(5с)$, $T_{\text{нир}}$ и T_{max} оговариваются условия их определения.

Значение $T_{\text{нир}}$ определяется по термограмме как точка пересечения двух линий: продолжение линии ΔT без тепловыделения и касательной, проведенной к линии ΔT через точку с максимальной скоростью тепловыделения. Значение T_{max} определяется по термограмме на линии ΔT как точка, отвечающая максимальной температуре, достигнутой при тепловыделении (программное обеспечение современных приборов позволяет весьма просто находить значения $T_{\text{нир}}$ и T_{max}).

Нами была предпринята попытка подтвердить это вышеотмеченное предположение путем обнаружения корреляции между $T_{\text{всп}}(1)$ и $T_{\text{нир}}$, $T_{\text{всп}}(1)$ и T_{max} , $T_{\text{всп}}(5с)$ и $T_{\text{нир}}$, $T_{\text{всп}}(5с)$ и T_{max} .

Значения $T_{\text{нир}}$ и T_{max} в работе определялись на отечественном приборе ДТА высокого разрешения ДСК-500 [12-14]. Методика определения $T_{\text{нир}}$ и T_{max} заключалась в следующем: навеска БВВ помещалась на дно алюминиевого тигля (диаметр 9,2 мм, высотой 2,3 мм, толщиной стенки 0,18 мм), засыпалась алюминиевым порошком (50 мг), накрывалась алюминиевой фольгой (толщина 0,014 мм) и алюминиевой крышкой тигля (толщина 0,18 мм). Подготовленный тигель завальцовывался на ручном прессе. Навеска БВВ составляла для ароматических полинитросоединений 4-6 мг, а для остальных БВВ 2-3 мг. Завальцованный тигель помещался в термоблок ДСК-500 и проводился эксперимент при линейной скорости нагрева 16 град/мин. Для каждого вещества проводилось 5-10 опытов. Данные по $T_{\text{нир}}$ и T_{max} , приведенные в табл. 1, 2, обрабатывались по стандартному методу обработки экспериментов при доверительной вероятности $P = 0,95$. Значения $T_{\text{нир}}$ и T_{max} получены

для 22 БВВ различных классов: ароматических полинитросоединений, нитраминов, нитратов спиртов, алифатических тринитрометильных соединений (штатные БВВ) и новых производных в ряду тринитроэтокси-1,3,5-триазинов. В табл. 1-2 приведены вещества: ТНТ – 2,4,6-тринитротолуол, ПК – 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота), ГНС – гексанитростильбен, ТАТБ – 2,4,6-триамино-1,3,5-тринитробензол, БТФ – бензотрифуроксан, Тетрил – 2,4,6-тринитрофенил-N-метилнитрамин, RDX – 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан (гексоген), НМХ – 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан (октоген), ДАЗИН – N,N'-динитропиперазин, НГ – нитрогуанидин, ТЭН – тетранитрат пентаэритрита, ГТН – глицеринтринитрат (нитроглицерин), ИСДН – изосорбида динитрат, Б – бис-(тринитроэтил)-нитрамин, О – тринитроэтиловый эфир тринитромасляной кислоты, ДО – сплав О (96%) и динитронафталина (4%), Н – N,N'-бис(тринитроэтил)этилендинитрамин, К – формаль тринитроэтанол, ДиТС – 2,4-ди(2',2',2'-тринитроэтокси)-6-тринитрометил-1,3,5-триазин, ТриТС – 2,4,6-три(2',2',2'-тринитроэтокси)-1,3,5-триазин, А-ДиТС – 2-азидо-4,6-бис(2',2',2'-тринитроэтокси)-1,3,5-триазин, АМ-ДиТС – 2-амино-4,6-ди(2',2',2'-тринитроэтокси)-1,3,5-триазин.

Таблица 1 - Экспериментальные значения $T_{нпр}$, T_{max} и $T_{всп}(5с)$ БВВ

Вещество	$T_{нпр}$, °С	T_{max} , °С	$T_{всп}(5с)$, °С
ТНТ	301,9	313,2	358
ПК	269,7	293,3	322 [5]
ГНС	349,2	377,3	395 *
БТФ	283,2	290,8	313
ТАТБ	321,19	389,06	500
Тетрил	203,9	222,0	238
RDX	228,3	256,6	260 [5]
НМХ	283,2	290,8	335 [5]
ДАЗИН	261,9	290,5	320 *
НГ	229,64	239,74	210 *
ТЭН	193,7	215,2	225 [5]
ТНГ	-	199,8	-
ИСДН	173,79	200,73	222
Б	176,2	196,4	195
О	211,5	233,9	225 *
ДО	208,3	232,6	246 *
Н	173,68	204,32	205 *
К	213,4	213,4	240
ДиТС	175,0	221,8	209
ТриТС	199,5	222,7	221
А-ДИТС	199,0	223,6	230
АМ-ДИТС	178,6	196,4	207

Представленные значения по $T_{всп}(1)$ в табл. 1 частично заимствованы из монографии [5] (в [3, 5, 6] приведены данные из [2]), а также найдены авторами нагреванием со 100 °С гильзы с навеской вещества массой 50 мг со скоростью 20 град/мин.

Часть данных по $T_{всп}(5с)$ в табл. 1 заимствована из монографии [5] (в [3, 5, 6] приведены

данные из [2]), часть данных любезно предоставлена авторам сотрудниками ФГУП «ГосНИИ «Кристалл» (отмечены * в табл.1), часть данных найдена авторами по стандартной методике [1, 4, 6] при навеске БВВ массой 50 мг по графику в координатах $\ln t$ и $1/T$.

Таблица 2 -Экспериментальные значения $T_{всп}(1)$ и T_{cr} БВВ

Вещество	$T_{всп}(1)$, °С	T_{cr} , °С
RDX	215-230 [5]	215-217[5]
НМХ	278-282	253-255[5]
ТЭН	205-215 [5]	200-203[5]
ТНТ	295-300 [5]	287-289[5]
БТФ	274-280	248-251[5]
ГНС	-	320-321[5]
ТАТБ	-	331-332[5]
НГ	-	200-204[5]
Тетрил	190-200	-
ГТН	200-205 [5]	-
ИСДН	196-200	-
Б	178-182	-
О	204-210	-
ДО	200-210	-
Н	202-204	-
К	210-220	-
ДиТС	182-200	-
ТриТС	200-202	-
ПК	268-272	-

Корреляционные зависимости между $T_{всп}(1)$ и $T_{нпр}$, $T_{всп}(1)$ и T_{max} , $T_{всп}(5с)$ и $T_{нпр}$, $T_{всп}(5с)$ и T_{max} , получены с помощью обработки массива экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. Уравнения обрабатывались по стандартной методике с использованием табличного процессора Microsoft Excel.

Зависимость между $T_{всп}(1)$ и $T_{нпр}$ для 15 веществ описывается линейным корреляционным уравнением (1) со средней относительной ошибкой $S_1 = 4,24 \%$, коэффициентом корреляции $R = 0,95$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

$$\dot{O}_{ан} (1) = (1,02 \pm 0,09) \dot{O}_{1\epsilon\delta} + (1,51 \pm 19,67) \quad (1)$$

Зависимость между $T_{всп}(1)$ и T_{max} для 16 веществ описывается линейным корреляционным уравнением (2) со средней относительной ошибкой $S_2 = 5,38 \%$, коэффициентом корреляции $R = 0,94$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

$$\dot{O}_{ан} (1) = (0,76 \pm 0,08) \dot{O}_{\delta\delta} + (39,47 \pm 11,93) \quad (2)$$

Зависимость между $T_{всп}(5с)$ и $T_{нпр}$ для 21 вещества описывается линейным корреляционным уравнением (3) со средней относительной ошибкой $S_3 = 2,67 \%$, коэффициентом корреляции $R = 0,98$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

$$\dot{O}_{ан} (5\eta) = (1,35 \pm 0,08) \dot{O}_{\delta\delta} - (40,80 \pm 16,88) \quad (3)$$

Зависимость между $T_{всп}(5с)$ и T_{max} для 21 вещества описывается линейным корреляционным уравнением (4) со средней относительной ошибкой $S_4 = 1,72 \%$, коэффициентом корреляции $R = 0,98$ при доверительной вероятности $P = 0,95$

$$\dot{O}_{\text{ан}}(5\bar{n}) = (1,36 \pm 0,08)\dot{O}_{\text{ао}} - (73,61 \pm 18,84) \quad (4)$$

Вышеприведенные данные свидетельствуют о том, что $T_{\text{нир}}$ и $T_{\text{мах}}$, полученные методами ДТА и ДСК, могут с успехом использоваться для оценки чувствительности БВВ к тепловым воздействиям, так как их значения коррелируются со значениями $T_{\text{всп}}(1)$, $T_{\text{всп}}(5с)$ БВВ.

В работах [5, 15, 16] приведены найденные по специальной методике [14], данные для восьми БВВ (см. табл. 2) по критической температуре теплового взрыва ($T_{\text{ср}}$), которая так же характеризует чувствительность к тепловым воздействиям.

Для восьми БВВ была найдена линейная корреляционная зависимость между $T_{\text{ср}}$ и $T_{\text{мах}}$, описываемая уравнением (5) со средней относительной ошибкой $S_5 = 3,76\%$, коэффициентом корреляции $R = 0,98$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

$$\dot{O}_{\text{ср}} = (0,81 \pm 0,26)\dot{O}_{\text{ао}} + (16,17 \pm 77,09) \quad (5)$$

Вышеприведенные данные свидетельствуют о том, что значения $T_{\text{мах}}$, полученные методами ДТА и ДСК, могут с успехом использоваться для оценки чувствительности БВВ к тепловым воздействиям, так как значения $T_{\text{мах}}$ коррелируются со значениями температур по $T_{\text{ср}}$ БВВ.

Методы нахождения $T_{\text{нир}}$, $T_{\text{мах}}$, $T_{\text{всп}}(1)$, $T_{\text{всп}}(5с)$, $T_{\text{ср}}$ различны по исполнению, но их объединяет одинаковый механизм воздействия на ВВ: возбуждение в БВВ взрывчатого превращения – самоускоряющаяся экзотермическая реакция разложения БВВ, которая может приводить к тепловому взрыву. Поэтому обнаружение линейных корреляционных зависимостей (1-5) представляется вполне закономерным результатом. По значениям $T_{\text{нир}}$ и $T_{\text{мах}}$ новых синтезированных БВВ с использованием уравнений (1-5) с достаточной степенью точности можно оценить без эксперимента значения $T_{\text{всп}}(1)$, $T_{\text{всп}}(5с)$ и $T_{\text{ср}}$.

Литература

1. Д.С. Аванесов *Практикум по физико-химическим испытаниям взрывчатых веществ*. М.: Оборонгиз., 1959. 164 с.
2. К.К. Андреев, А.Ф. Беляев *Теория взрывчатых веществ*, М. Оборонгиз., 1960. 595 с.
3. К.К. Андреев *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ*. М.: «Наука». 1966. 344 с.
4. ГОСТ Р 22.2.07-94. *Вещества взрывчатые инициирующие. Метод определения температуры вспышки*.
5. Л.П. Орленко *Физика взрыва* М.: ФИЗМАТЛИТ. 1. 2002. 832 с.
6. В.А. Рекшинский, А.М. Пыжов, А.А. Гидаспов *Чувствительность энергетических материалов к тепловым и механическим воздействиям: уч. пособие*. Самара. Самар. гос. техн. ун-т. 2010. 101 с.
7. Гайнутдинов Р.Ш. Вестник КТУ, №12,(2012).
8. В.П. Синдицкий, В.Ю. Егоршев, Г.Ф. Рудаков, С.А. Филатов, Шанг Ле Динь, А.В. Буржава *Всерос. науч.-техн. конф. РХТУ им. Д.И. Менделеева Успехи в специальной химии и химической технологии*: М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. С. 220-226.
9. Р.З. Гильманов, И.Ф. Фаляхов, Г.П. Шарнин, Ф.Г. Хайрутдинов, В.Г. Никитин *Всерос. конф. Энергетические конденсированные системы*. (Черноголовка 26-28.10.2010), Черногловка ИПХФ РАН: 2010. С.112-113.
10. Ю.В. Моценский, А.А. Гидаспов, О.В. Беззубикова, Е.Ю. Моценская, В.Ю. Авдеев *Современные проблемы технической химии*. (Казань, 07-09.10.2009), Казань, КГТУ, 2009. С.238-243.
11. И.Ф. Фаляхов и др., Вестник КТУ, №10, 613 (2010).
12. А.с. № 1376019 СССР (1988)
13. Ю.В. Моценский *Всерос. конф. по терм. анализу*. Самара, 2003. С. 33-36.
14. Ю.В. Моценский *Приборы и техника эксперимента*. 6, 143 – 144. (2003)
15. Ч. Мейдер *Численное моделирование детонации*: Пер. с англ. М: Мир. 1985. 384 с.
16. R.N. Rogers *Termochimica Acta*. 11, 131-139 (1975)

© **В. Ю. Авдеев** - асп. каф. ХТОСА Самарского госуд. технич. ун-та (СамГТУ), avdeevvu@gmail.com; **Е. В. Юртаев** – асп. той же кафедры, euyurtaev@mail.ru; **А. А. Гидаспов** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. ХТОСА СамГТУ, evil_chemist@mail.ru; **Ю. В. Моценский** - д-р техн. наук, зав. каф. радиотехнических устройств СамГТУ, yvmos@yandex.ru; **Т. П. Серегина** – студент 6 курса каф. ХТОСА СамГТУ, evil_chemist@mail.ru.