

В России принятой характеристикой чувствительности инициирующих (ИВВ) и бризантных взрывчатых веществ (БВВ) к тепловому воздействию является температура вспышки ($T_{всп}$). Существует два способа определения $T_{всп}$, 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 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, с постоянной скоростью и фиксированием значения температуры, при котором происходит вспышка ($T_{всп}(1)$). Второй метод является наиболее распространенным и стандартизированным [4]: определение $T_{всп}$ при 5 секундной задержке ($T_{всп}(5с)$) с навеской для ИВВ $m = 0,02\text{ г}$ и для БВВ $m = 0,05...0,1\text{ г}$. 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 $T_{всп}(5с)$. Для новых взрывчатых веществ (ВВ) чувствительность к тепловому воздействию первично характеризуют температурой начала интенсивного разложения ($T_{нир}$) и максимальной температурой разложения ($T_{мах}$), которые определяются методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [8,9,10,11]. При этом предполагается, что для ВВ значение $T_{нир}$ и $T_{мах}$ находится в некотором соответствии с $T_{всп}(1)$, $T_{всп}(5с)$. Значения $T_{всп}(1)$, $T_{всп}(5с)$, $T_{нир}$ и $T_{мах}$ не являются физико-химическими константами ВВ и зависят от условий проведения эксперимента: скорости нагрева, массы навески ВВ и др. Например, значения $T_{всп}(1)$ и $T_{всп}(5с)$ уменьшается при увеличении навески ВВ, а значения $T_{нир}$ и $T_{мах}$ увеличиваются при увеличении скорости нагревания. Поэтому при приведении значений $T_{всп}(1)$, $T_{всп}(5с)$, $T_{нир}$ и $T_{мах}$ оговариваются условия их определения. Значение $T_{нир}$ 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 $T_{мах}$ определяется по термограмме на линии ΔT как точка, отвечающая максимальной температуре, достигнутой при тепловыделении (программное обеспечение современных приборов позволяет весьма просто находить значения $T_{нир}$ и $T_{мах}$). Нами была предпринята попытка подтвердить это вышеотмеченное предположение путем обнаружения корреляции между $T_{всп}(1)$ и $T_{нир}$, $T_{всп}(1)$ и $T_{мах}$, $T_{всп}(5с)$ и $T_{нир}$, $T_{всп}(5с)$ и $T_{мах}$. Значения $T_{нир}$ и $T_{мах}$ в работе определялись на отечественном приборе ДТА высокого разрешения ДСК-500 [12-14]. Методика определения $T_{нир}$ и $T_{мах}$ 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 Т_{нир} и Т_{мах}, приведенные в табл. 1, 2, обрабатывались по стандартному методу обработки экспериментов при доверительной вероятности Р = 0,95. Значения Т_{нир} и Т_{мах} 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 тринитроэтанола, 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 Т_{нир}, Т_{мах} и Т_{всп}(5с) БВВ

Вещество	Т _{нир} , °С	Т _{мах} , °С	Т _{всп} (5с), °С
ТНТ	301,9	313,2	358
ПК	269,7	293,3	322
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
НМХ	283,2	290,8	335
ДАЗИН	261,9	290,5	320 *
НГ	229,64	239,74	210 *
ТЭН	193,7	215,2	225
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 Т_{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 Т_{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 lnτ и 1/T. Таблица 2 -Экспериментальные значения Т_{всп}(1) и Т_{сг} БВВ

Вещество	Т _{всп} (1), °С	Т _{сг} , °С
RDX	215-230	215-217
НМХ	278-282	253-255
ТЭН	205-215	200-203
ТНТ	295-300	287-289
БТФ	274-280	248-251
ГНС	320-321	-
ТАТБ	331-332	-
НГ	200-204	-
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 $T_{нир}$, $T_{всп}(1)$ и $T_{мах}$, $T_{всп}(5с)$ и $T_{нир}$, $T_{всп}(5с)$ и $T_{мах}$, 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 $T_{нир}$ для 15 веществ описывается линейным корреляционным уравнением (1) со средней относительной ошибкой $S_1 = 4,24 \%$, коэффициентом корреляции $R = 0,95$ при доверительной вероятности $P = 0,95$. (1) Зависимость между $T_{всп}(1)$ и $T_{мах}$ для 16 веществ описывается линейным корреляционным уравнением (2) со средней относительной ошибкой $S_2 = 5,38 \%$, коэффициентом корреляции $R = 0,94$ при доверительной вероятности $P = 0,95$. (2) Зависимость между $T_{всп}(5с)$ и $T_{нир}$ для 21 вещества описывается линейным корреляционным уравнением (3) со средней относительной ошибкой $S_3 = 2,67 \%$, коэффициентом корреляции $R = 0,98$ при доверительной вероятности $P = 0,95$. (3) Зависимость между $T_{всп}(5с)$ и $T_{мах}$ для 21 вещества описывается линейным корреляционным уравнением (4) со средней относительной ошибкой $S_4 = 1,72 \%$, коэффициентом корреляции $R = 0,98$ при доверительной вероятности $P = 0,95$ (4)

Вышеприведенные данные свидетельствуют о том, что $T_{нир}$ и $T_{мах}$, полученные методами ДТА и ДСК, могут с успехом использоваться для оценки чувствительности БВВ к тепловым воздействиям, так как их значения коррелируются со значениями $T_{всп}(1)$, $T_{всп}(5с)$ БВВ. В работах [5, 15, 16] приведены найденные по специальной методике [14], данные для восьми БВВ (см. табл. 2) по критической температуре теплового взрыва ($T_{сг}$), которая так же характеризует чувствительность к тепловым воздействиям. Для восьми БВВ была найдена линейная корреляционная зависимость между $T_{сг}$ и $T_{мах}$, описываемая уравнением (5) со средней относительной ошибкой $S_5 = 3,76 \%$, коэффициентом корреляции $R = 0,98$ при доверительной вероятности $P = 0,95$. (5) Вышеприведенные данные свидетельствуют о том, что значения $T_{мах}$, полученные методами ДТА и ДСК, могут с успехом использоваться для оценки чувствительности БВВ к тепловым воздействиям, так как значения $T_{мах}$ коррелируются со значениями температур по $T_{сг}$ БВВ. Методы нахождения $T_{нир}$, $T_{мах}$, $T_{всп}(1)$, $T_{всп}(5с)$, $T_{сг}$ различны по исполнению, но их объединяет одинаковый механизм воздействия на БВ: 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 $T_{нир}$ и $T_{мах}$ новых синтезированных БВВ с использованием уравнений (1-5) с достаточной степенью точности можно оценить без эксперимента значения $T_{всп}(1)$, $T_{всп}(5с)$ и $T_{сг}$.