

Химическая физика энергоёмких материалов

Теоретические основы проведения лабораторных работ (испытания взрывчатых материалов)

4 курс 7 семестр

лектор – доцент, к.т.н.

Козлов Анатолий Сергеевич

TOOL999@YA.RU , +7-921-745-7227 , vk.com/id198888

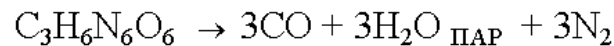
Взрыв - процесс чрезвычайно быстрого физического или химического превращения систем, в результате которого потенциальная энергия системы переходит в механическую работу.

Характерным признаком взрыва является образование ударной волны в среде, примыкающей к месту взрыва. Именно ударная волна (УВ) совершает работу разрушения или созидания. Причиной образования УВ является быстрое расширение газов или паров, которые содержались в системе до взрыва или возникли в ней в момент взрыва.

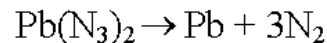
Взрывы делятся на физические и химические.

Предметом данного курса являются химические взрывы, т.е. взрывы, вызванные процессами химического превращения взрывчатых веществ (ВВ).

Пример: Реакция взрывчатого превращения гексогена:



Реакция взрывчатого превращения азиды свинца:



Условия необходимые для взрывного течения реакции

1. Химическая реакция должна быть экзотермичной

Выделяющееся в процессе реакции тепло идет на поддержание самой реакции. Кроме того, чем больше теплота реакции, тем выше температура /Т/ продуктов реакции, а, следовательно, и давление в УВ. Таким образом, теплота реакции является критерием работоспособности ВВ.

Энергетические источники взрывных реакций

Взрывные реакции это обычные химические реакции. По закону Гесса

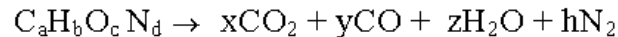
$$Q_{\text{вп}} = \sum Q_{\text{обр.пв}} - Q_{\text{обр.ВВ}},$$

где $Q_{\text{вп}}$ - теплота взрывчатого превращения;
 $\sum Q_{\text{обр.пв}}$ -сумма теплот образования продуктов взрыва;
 $Q_{\text{обр.ВВ}}$ -теплота образования ВВ.

Таким образом при взрыве существует два принципиально возможных источника тепловыделения: суммарная теплота образования продуктов взрыва и теплота образования исходного ВВ.

В зависимости от природы ВВ действуют либо оба источника энерговыделения, либо один из них.

Подавляющее большинство ВВ это кислородосодержащие соединения общей формулы $C_aH_bO_cN_d$; продуктами взрыва таких взрывчатых систем (ВС) являются оксиды горючих элементов:



Все эти оксиды образуются с выделением значительного количества тепла.

Для ВВ формулы $C_aH_bO_cN_d$ характерный диапазон изменения теплот взрывчатого превращения:

$$Q_{\text{вп}} = 4 - 7.5 \text{ МДж/кг.}$$

Температура взрыва $T_{\text{вп}}$ меняется в диапазоне:

$$T_{\text{вп}} = 3000 - 5000 \text{ }^\circ\text{K}$$

2. Большая скорость процесса химического превращения

Скорости стационарных детонационных процессов для конденсированных ВВ составляют:

$$D = 3000 - 9500 \text{ м/с} .$$

Для газовых систем:

$$D = 1500 - 4000 \text{ м/с} .$$

3. Наличие газообразных продуктов реакции

$$P_d = 20-50 \text{ ГПа} = 200000-300000 \text{ Кг/см}^2 .$$

$$\text{Для мощных ВВ: } V_{\text{ок}} = 500 - 1000 \text{ л.}$$

Классификации ВВ

Классификация по применению - 1

- штатные (изготавливаются легально и применяются в промышленности и военном деле)
- не штатные (промышленностью не изготавливаются)

Классификация по применению – 2

В соответствии с областями применения ВВ делятся на:

- инициирующие ВВ (ИВВ)
- бризантные ВВ (БВВ)
- метательные ВВ (пороха и ракетные топлива)
- пиротехнические составы

Инициирующие ВВ (первичные ВВ)

ИВВ применяются в качестве возбудителей взрывных процессов в боеприпасах и подрывных средствах, снаряженных БВВ. Рабочая форма химического превращения - детонация.

Характерные особенности ИВВ:

- способны возбуждаться под влиянием сравнительно небольших тепловых (луч огня) и механических (удар, трение, накол) внешних воздействий.
- период нарастания скорости взрывного процесса от момента возбуждения до достижения стационарной детонации чрезвычайно мал.
- имеют очень маленький критический диаметр детонации (доли мм.)

В итоге на очень небольших зарядах (сотые доли грамма) можно получать устойчивую детонацию.

Бризантные БВ (вторичные БВ)

БВВ - наиболее обширный класс индивидуальных ВВ. Применяются в качестве основных разрывных зарядов в боеприпасах и подрывных средствах в чистом виде или с различного рода добавками. Высококалорийные БВВ используются в качестве активных горючих в составе СТРТ и в качестве пластификаторов в бездымных порохах.

Рабочая форма химического превращения - детонация (в СТРТ и порохах - горение). БВВ менее чувствительны к простым начальным импульсам, чем ИВВ; период нарастания скорости до максимальной при этом несоизмеримо больше по сравнению с ИВВ.

Детонация БВВ возбуждается либо взрывом ИВВ, либо взрывом другого БВВ.

БВВ при определенных условиях тоже могут возбуждаться простыми начальными импульсами, а замкнутый объем резко сокращает период нарастания скорости процесса до максимальной.

Критический диаметр детонации БВВ - миллиметры. У мощных - 1-2 мм, у маломощных - 10 мм и более.

Таким образом различия между ИВВ и БВВ не качественные, а чисто количественные.

Метательные ВВ (Пороха и ракетные топлива)

Используются для придания скорости снарядам и ракетным аппаратам. Служебная форма химического превращения - горение. Горение идет за счет горючего и окислителя, содержащихся во взрывчатой системе.

Пороха и топлива (твердые) - монолитные системы, с чрезвычайно низкой остаточной пористостью, благодаря чему устойчиво горят без перехода горения в детонацию.

При наличии мощного начального импульса могут детонировать.

Пороха: многокомпонентные системы: механические смеси и пороха коллоидного типа, т.е. твердые растворы.

Механической смесью является самое древнее ВВ, созданное человеком - дымный или черный порох (11 век). Его состав: 75% KNO_3 , 15% древесного угля , 10% серы , т.е. система "горючее - окислитель". Дымный порох применяется для снаряжения Бикфордова шнура (огнепроводного шнура - ОШ), в качестве охотничьего пороха.

Пороха коллоидного типа (бездымные пороха) используются в артиллерийских ствольных системах, а также в качестве ракетных топлив. Основной компонент порохов этого типа - нитроцеллюлоза различной степени нитрации. В зависимости от природы пластификатора, применяемого для желатинизации нитроцеллюлозы , эти пороха делятся на ряд групп.

Ракетные топлива: смесевые системы - жидкие , твердые и комбинированные (гибридные).

Жидкие ракетные топлива (ЖРТ), основные компоненты:

- жидкое горючее (водород, керосин, несимметричный диметилгидразин, гидриды металлов и т.п.)
- жидкий окислитель (фтор, окись фтора, смесь фтора с кислородом, кислород, азотная кислота, тетранитрометан и т.п.)

Смесевые твердые ракетные топлива (СТРТ), основные компоненты:

- кристаллический окислитель (перхлорат аммония NH_4ClO_4 ; аммониевая соль динитратовой кислоты - $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ и др)
- высокомолекулярное горючее - связующее (каучук),
- добавки: пластификаторы, отвердители, стабилизаторы, горючие добавки (гидриды металлов, порошкообразные металлы, мощные БВВ) и др.

Служебная форма химического превращения - горение.

Пиротехнические составы (ПС)

ПС - механические смеси неорганических окислителей с органическими или металлическими горючими и технологическими добавками. Служебная форма химического превращения - горение.

ПС используются для осветительных, сигнальных, маскировочных, увеселительных и других целей.

При определенных условиях могут детонировать.

Классификация ВВ по агрегатному состоянию

ВС могут существовать в любом агрегатном состоянии: твердом, жидком, газообразном, в виде аэрозолей и пылегазовых систем.

На практике в основном применяются конденсированные ВС, т.к. благодаря высокой плотности они обладают чрезвычайно высокой объемной концентрацией энергии.

Газовые, пылегазовые системы, которые нередко могут образовываться в условиях производства: в шахтах на полигонах, в цехах различных химических и нехимических производств, и нередко являются причинами крупных аварий.

Классификация ВС по химическому составу и строению

Индивидуальные ВВ

Среди индивидуальных ВВ встречается ряд высокоэнталпийных бескислородных соединений. Такие соединения, как правило, имеют непрочную молекулярную структуру и, как следствие, повышенную чувствительностью к механическим воздействиям. К ним относятся неорганические азиды, галоидные соединения азота и др.

Смесевые ВС

- Смесей невзрывчатых компонентов. Такие композиции в качестве обязательных компонентов содержат горючее и окислитель, каждое из которых в отдельности не является ВВ.

Примеры: черный порох, многие ЖРТ, некоторые промышленные ВС.

- Смесей ВВ с невзрывчатыми компонентами. Функциональное назначение инертных добавок весьма многообразно.

Примеры:

1. Пластичные и эластичные ВВ в качестве основных компонентов содержат мощное БВВ и инертное высокомолекулярное соединение (каучук). Последнее, во-первых, придает взрывчатой системе определенные реологические свойства, а, во-вторых, снижает чувствительность БВВ к механическим воздействиям.

2. В состав мощных БВВ вводят инертные добавки - флегматизаторы, вещества, снижающие чувствительность к механическим воздействиям.

3. Для повышения фугасного действия взрыва в состав БВВ вводят порошкообразные металлы (Al, Mg).

- Смесей взрывчатых компонентов. Такие ВС создаются с целью получения ВВ с заданными параметрами эффективности и эксплуатационными характеристиками (чувствительность, реологические свойства и др.) К ним относятся: динамиты, аммониты, сплавы ВВ и др.

подавляющее большинство индивидуальных ВВ - кислородсодержащие органические соединения способные к частичному или полному внутримолекулярному окислению.

По Вант-Гоффу, неустойчивость взрывчатых соединений обусловлена присутствием в их молекулах так называемых ЭКСПЛОЗОФОРНЫХ групп, к числу которых он относил следующие группы:

$N = O$ - в нитратах и нитросоединениях

$N = N$ - в азидах, диазосоединениях, тетразолах

$N = C$ - в солях гремучей кислоты

$N - X$ - в галоидных соединениях азота

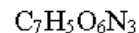
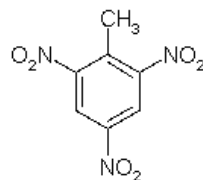
$C - O$ - в перекисях и озонидах

$O - Cl$ - в хлоратах и перхлоратах

$C \equiv C$ - в ацетиленоидах

По современным представлениям эти группы придают соответствующим соединениям взрывчатые свойства за счет того, что они либо содержат свободный, не связанный с горючим, кислород, который в процессе взрыва взаимодействует с горючими со значительным энерговыделением, либо являются носителями малопрочных связей в эндотермических соединениях.

Штатные БВВ



ТРЕНИЛ (тол, тринитротолуол, ТНТ, TNT) - 1863 г.

Самое распространенное БВВ. Используется в основных разрывных зарядах и подрывных средствах в чистом виде, в смесях с мощными БВВ, в смесях с аммиачной селитрой.

Желтый кристаллический продукт. Выпускается чешуированный ТНТ - высшего качества, и гранулированный - для промышленных ВС.

Молекула ТНТ плохо сбалансирована по кислороду. При взрыве значительная часть горючего не участвует в реакциях, т.е. играет роль балласта. Поэтому мощность его невелика.

Однако ТНТ обладает рядом важнейших достоинств: имеет высокую химическую стойкость; совместим со многими продуктами и материалами; обладает низкой чувствительностью к механическим воздействиям; хорошо прессуется; имеет низкую температуру плавления, причем плавится без разложения, благодаря чему ТНТ и составы на его основе можно снаряжать прессованием, заливкой, шнекованием.

Физико-химические и взрывчатые характеристики :

Температура плавления: $T_{пл} = 80,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Температура вспышки при пятисекундной задержке: $T_{всп 5 \text{ сек}} = 290 \text{ }^\circ\text{C}$

Плотность монокристалла (максимальная или теоретическая плотность)

$$\rho_{\text{тнх}} = 1.654 \text{ г/см}^3$$

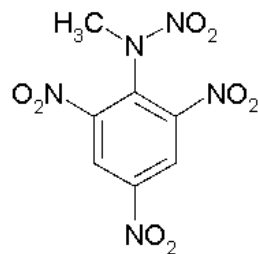
Скорость детонации при плотности заряда - $\rho_0 = 1.6 \text{ г/см}^3$ $D_{\rho_0} = 6970 \text{ м/с}$

Скорость детонации при максимальной плотности: $D_{\rho_{\text{макс}}} = 7000 \text{ м/с}$

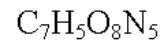
Теплота взрывчатого превращения: $Q_{\text{взп}} = 4.23 \text{ МДж/кг}$

Чувствительность к удару по стандартной пробе (частота взрывов) $\chi_{\text{уд}} = 4-8 \%$

Токсичен.



ТЕТРИЛ (тринитрофенилметилнитрамин) - 1877 г.



Кристаллический продукт светложелтого цвета.

Применяется в качестве вторичного ВВ для снаряжения средств инициирования, а также для изготовления промежуточных детонаторов. Хорошо прессуется. Химическая стойкость ниже, чем у ТНТ, а мощность выше.

$$T_{\text{пл с разложением}} = 129,5 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{всп 5 сек}} = 257 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\rho_{\text{max}} = 1.72 \text{ г/см}^3$$

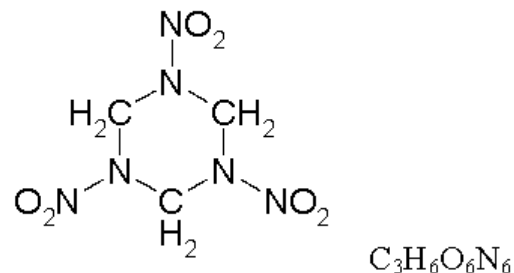
$$D_{\rho_0=1.6} = 7240 \text{ м/с}$$

$$D_{\rho_{\text{max}}} = 7500 \text{ м/с}$$

$$Q_{\text{всп}} = 4.6 \text{ МДж/кг}$$

$$\text{Ч}_{\text{уд}} = 48\text{-}56 \text{ \%}$$

Токсичен



ГЕКСОГЕН (циклотриметилентринитрамин, циклонит, RDX) - 1837 г.

Одно из наиболее мощных БВВ. Белый кристаллический продукт, чрезвычайно токсичен.

В чистом виде применяется ограниченно: для снаряжения детонирующего шнура, некоторых изделий малого калибра, в качестве вторичного ВВ в КД.

Вследствие высокой чувствительности к механическим воздействиям для снаряжения крупных боеприпасов и подрывных средств применяется в виде:

- флегматизированного гексогена;
- в виде смесей с менее чувствительным ВВ (ТГ)
- в виде пластичных и эластичных ВВ на основе гексогена.

Гексоген используется в некоторых типах СТРТ в качестве активного горючего.

Прессуется плохо. Химически стоек.

$$T_{\text{пл с разложением}} = 205 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{всп 5 сек}} = 260 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

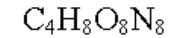
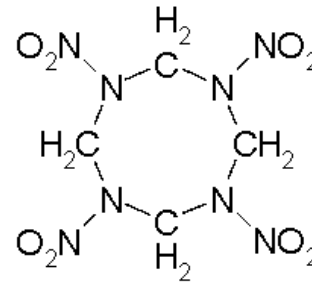
$$\rho_{\text{гек}} = 1.816 \text{ г/см}^3$$

$$D_{\rho_{\sigma=1.6}} = 8010 \text{ м/с}$$

$$D_{\rho_{\text{ма}}} = 8700 \text{ м/с}$$

$$Q_{\text{в вп}} = 5.53 \text{ МДж/кг}$$

$$\chi_{\text{уд}} = 70-80 \%$$



ОКТОГЕН (циклотетраметилентетранитрамин, НМХ) - 1941 г.

Самое мощное штатное БВВ. Токсичен.

По мощности и чувствительности к механическим воздействиям близок к гексогену, поэтому области применения те же, что у гексогена. Белый кристаллический продукт; имеет 4 кристаллических модификации, α , β , γ , δ , которые существенно отличаются по чувствительности к механическим воздействиям и химической стойкости. Стабильной формой является β модификация, которая к тому же обладает наименьшей чувствительностью к механическим воздействиям.

Химически стоек. Обладает относительно высокой термостабильностью.

$$T_{\text{пл с разложением}} = 277 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{всп 5 сек}} = 335 \text{ } ^\circ\text{C}$$

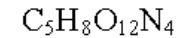
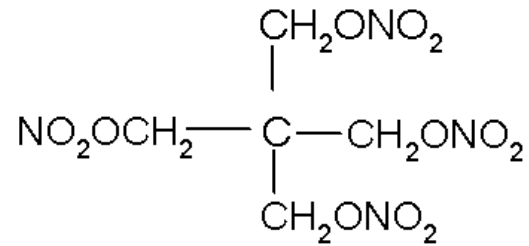
$$\rho_{\text{гек}} = 1.904 \text{ г/см}^3$$

$$D_{\rho_{\sigma=1.6}} = 8040 \text{ М/с}$$

$$D_{\rho_{\text{гек}}} = 9100 \text{ М/с}$$

$$Q_{\text{в вп}} = 5.12 \text{ МДж/кг}$$

$$\text{Ч}_{\text{уд}} = 80-90 \%$$



ТЭН (пентрит, пентаэритриттетранитрат) - 1894 г.

Мощное БВВ. Белый кристаллический продукт. Химически стоек. Обладает очень высокой чувствительностью к механическим воздействиям, поэтому в чистом виде применяется только для снаряжения КД в качестве вторичного ВВ и широко используется для снаряжения детонирующего шнура, поскольку ТЭН имеет самый маленький критический диаметр детонации среди БВВ - 1мм.

Используется для изготовления пластитов и эластитов. Применяется в качестве медицинского препарата под названием ЭРИНИТ, который является аналогом нитроглицерина.

$$T_{\text{пл с разложением}} = 141 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{всп 5 сек}} = 255 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\rho_{\text{гвж}} = 1.77 \text{ г/см}^3$$

$$D_{\rho_{\sigma}=1.6} = 7800 \text{ м/с}$$

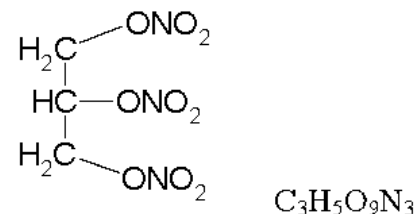
$$D_{\rho_{\text{пж}}} = 8400 \text{ м/с}$$

$$Q_{\text{v вп}} = 5.86 \text{ МДж/кг}$$

$$\text{Ч}_{\text{уд}} = 100 \text{ \%}$$

Токсичен

НИТРОГЛИЦЕРИН (тринитрат глицерина, НГ, НГЦ) - 1846г



Бесцветная маслянистая жидкость сладкая на вкус. Чрезвычайно токсичен.

Ввиду чрезвычайно высокой чувствительности к механическим воздействиям в чистом виде не применяется и не транспортируется. Как высококалорийное мощное ВВ используется для изготовления некоторых типов бездымных порохов и смесевых ВВ - динамитов. Лекарственный препарат.

$$T_{пл} = 13,2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{всп \ 5 \ сек} = 222 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\rho_{ж} = 1.6 \text{ г/см}^3$$

$$D_{ж} = 8000 \text{ м/с}$$

$$Q_{v \ вып} = 6.17 \text{ МДж/кг}$$

Чувствительность к механическим воздействиям на уровне чувствительности ИВВ.

По химической стойкости наименее стоек среди штатных БВВ.

Единственное штатное БВВ жидкое и единственное с положительным кислородным балансом.

Штатные ИВВ

ГРЕМУЧАЯ РТУТЬ (Фульминат ртути) $\text{Hg}(\text{ONC})_2$

Кристаллический продукт белого или серого цвета. Применяется в качестве первичного ВВ для снаряжения КД и в некоторых воспламенительных составах. В алюминиевые гильзы не снаряжается, т.к. в присутствии влаги реагирует с алюминием, разлагаясь. Обладает высокой чувствительностью к лучу огня и механическим воздействиям.

При возбуждении лучом огня вначале горит, а затем горение быстро переходит в детонацию. При давлении прессования более 800 кг/см^2 перепрессовывается: на достаточно большом участке заряд горит без перехода горения в детонацию.

Увлажненная гремучая ртуть менее чувствительна к механическим воздействиям.

$$T_{\text{пл}} = \text{НЕТ}$$

$$T_{\text{всп } 5 \text{ сек}} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\rho_{\text{мах}} = 4.42 \text{ г/см}^3$$

$$D_{\rho_{\text{мах}}} = 5600 \text{ м/с}$$

АЗИД СВИНЦА $Pb(N_3)_2$

Белый кристаллический или аморфный продукт. При возбуждении во всех случаях детонирует. Не перепрессовывается, при увлажнении не теряет чувствительность к механическим воздействиям. В медные оболочки не снаряжается, т.к. взаимодействует с медью, образуя сверхчувствительный к механическим воздействиям азид меди. Основное штатное ИВВ, идет на снаряжение КД.

Химически стоек, менее чувствителен к лучу огня и к механическим воздействиям по сравнению с гремучей ртутью. Для повышения восприимчивости к лучу огня в КД поверх заряда азид свинца помещается заряд ТНРСа.

$$T_{пл} = \text{НЕТ}$$

$$T_{всп\ 5\ сек} = 340\ ^\circ\text{C}$$

$$\rho_{max} = 4.8\ \text{г/см}^3$$

$$D\rho_{max} = 5400\ \text{М/с}$$

Основные формы химического превращения ВВ

В зависимости от природы ВВ, условий возбуждения процессы химического превращения могут протекать в различных формах и с различными скоростями.

Основные формы химического превращения:

- Термическое разложение
- Горение
- Детонация

Термическое разложение ВВ

Термическое разложение - это гомогенный процесс, идущий во всем объеме заряда при данной температуре. Скорость термораспада соответствует этой температуре, одинакова во всех точках системы и измеряется числом молей, реагирующих в единицу времени в единице объема ($\frac{\text{моль}}{\text{с}\cdot\text{см}^3}$).

Продукты разложения при термораспаде: оксиды горючих элементов, азот, альдегиды, кислоты, и т.п. При определенных условиях термическое разложение может завершиться тепловым или цепным взрывом.

Горение ВС

Горение - это самораспространяющийся гетерогенный направленный процесс с ярко выраженной зоной химической реакции. Основными продуктами горения являются N_2 , CO , CO_2 , H_2O жидкая. Полный состав продуктов достаточно сложен, и составляет до 20 и более компонентов. Горение идет за счет ресурсов горючего и окислителя, содержащихся в ВС.

Детонация ВС

Детонация, как и горение, гетерогенный процесс. Детонационный процесс распространяется по заряду с максимально возможной для данного ВВ и данных условий скоростью. Основные продукты реакции - оксиды горючих элементов, вода в виде пара, азот.

Требования, предъявляемые к ВС

К ВС предъявляются многочисленные и чрезвычайно жесткие требования, общими для всех ВС являются следующие:

1. ВВ должны обладать необходимыми параметрами эффективности, которые определяют бризантное и фугасное действие взрыва, баллистические и тяговые характеристики. Требования по эффективности действия ВС определяются в каждом конкретном случае решаемой проблемой.

2. В процессе производства, переработки, снаряжения, транспортировки, хранения и т. п. физические и химические свойства ВС должны оставаться неизменными, т.е. ВС должны обладать достаточной химической и физической стойкостью. Нарушение физических и химических свойств ВС ведет к изменению параметров эффективности и к возникновению аварийных ситуаций.

3. ВС в процессе всего существования подвергаются различного рода воздействиям (механическим, тепловым, электрическим, волновым и т.д.), причем эти воздействия могут носить как случайный, так и преднамеренный характер. ВС должны гарантированно возбуждаться от стандартных инициирующих импульсов, и не срабатывать от случайных воздействий. Т.е. ВС должны обладать оптимальной чувствительностью к различным видам внешнего воздействия. Требования по чувствительности зависят от назначения ВС.

4. Заводы по изготовлению ВС (порохов, топлив, БВВ) - это мощные многотоннажные производства. Поэтому технология производства должна быть простой, безопасной, с большим выходом продукта. Кроме того, необходимо иметь собственную сырьевую базу.

Наряду с перечисленными требованиями, к ВС с учетом их назначения предъявляется ряд специфических требований, например, по составу продуктов взрыва, реологическим характеристикам, теплофизическим характеристикам и др.