

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 577;541.124.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ОПОРНОГО РЯДА

© 2021 г. Г. М. Назин¹, Б. Л. Корсунский^{1,2*}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: kors36@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2019;
после доработки 28.07.2020;
принята в печать 20.08.2020

В представлении константы скорости k_1 первой, некаталитической стадии разложения разработан метод опорного ряда для определения термической стабильности взрывчатых веществ при температурах ниже 100°C. Для определения k_1 при низких температурах использованы наиболее корректные литературные данные по кинетическим параметрам разложения в жидком или твердом состояниях и известные количественные соотношения между значениями k_1 в жидкой и твердой фазах.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, термическое разложение, прогноз стабильности, опорный ряд.

DOI: 10.31857/S0207401X21030092

ВВЕДЕНИЕ

Термическую стабильность можно определить как время, в течение которого соединение может находиться при температуре хранения или практического использования без существенной потери своих эксплуатационных свойств. Реальная стабильность известна только для взрывчатых веществ (ВВ), которые широко применяются на практике уже в течение многих десятилетий. К числу таких соединений относятся бризантные ВВ – 1,3,5-тринитробензол (ТНБ), тротил, гексоген, октоген, тетрил, тетранитрат пентаэритрита (ТЭН) и нитроглицерин (НГЦ), инициирующие ВВ – азид свинца (АС) и тринитрорезорцинат свинца (ТНРС), а также некоторые компоненты взрывчатых составов и порохов – перхлорат аммония (ПХА) и нитроцеллюлоза (НЦ). Длительный опыт эксплуатации этих соединений и многочисленных изделий, созданных на их основе, позволил выявить все факторы, влияющие на стабильность, и надежно определить условия их хранения и применения.

Сроки годности новых веществ находятся ускоренным способом путем испытания их при повышенных температурах. При этом вместо температурно-временного мониторинга эксплуатационных свойств изучается главная причина их изменения – реакция термического разложения. Эта реакция всегда сопровождается выделением газообразных продуктов и тепла, возникновением внутренних давлений и напряжений, следствием

чего является изменение эксплуатационных характеристик: прежде всего скорости и закона скорости горения, а в литых зарядах и в крупногабаритных изделиях – прочности, эластичности и других физико-механических свойств.

Характеристиками реакции являются константа скорости k_1 первой, некаталитической стадии разложения, которая доминирует в начале распада, или более простые показатели – скорости тепловыделения и образования газообразных продуктов. Чтобы перейти от показателей термораспада к оценке собственно термической стабильности, можно использовать два способа: назначить, исходя из независимо сформулированных требований, допустимую степень превращения и найти время его достижения либо применить метод опорного ряда [1], т.е. сравнить показатели реакции разложения испытуемого вещества с аналогичными показателями веществ с известной стабильностью.

Упрощенный вариант этого метода, когда сравнение проводится только с одним соединением и только при одной температуре, лежит в основе широко распространенного в настоящее время метода тестов, или проб. Как правило, этот метод дает оценку стабильности вещества с учетом его целевого предназначения. Например, как показано в работе [2], методика, предложенная в ООН, в которой разогрев в центре образца массой 100 г ограничивается тремя градусами при длительной выдержке при 75°C, отражает свойства

НГЦ. Манометрическая проба [1], допускающая выделение 1 см^3 газообразных продуктов при нагревании 5 г вещества в течение 40 ч при 120°C , ориентирована на гексоген. Нитроглицерин не выдерживает испытания с использованием манометрической пробы, т.е. он не может храниться и применяться в таких же условиях, что и гексоген. Неизвестно, однако, может ли вещество, забракованное каким-нибудь тестом, использоваться в более мягких условиях. Каждый вид боеприпасов нуждается в своем тестировании.

Метод проб, безупречный при контроле стабильности отдельных партий одного и того же вещества или изделия, дает лишь приближенную оценку стабильности новых соединений. Тестирование при одной температуре может привести к большой ошибке при оценке стабильности при низких температурах из-за различия в энергиях активации распада сравниваемых веществ.

Определенный прогресс в оценке стабильности ВВ по заданной глубине разложения достигнут в работе [3], в которой предложено определять срок годности ВВ по времени его разложения на 0.1% ($\tau_{0.1}$). При этом, из-за невозможности прямых измерений, $\tau_{0.1}$ определяется из соотношения $\tau_{0.1} = 0.001/k_1$. В свою очередь, для нахождения k_1 рекомендуется проведение предварительного исследования кинетики разложения вещества методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с определением кинетических параметров реакции. Однако сама по себе величина $\tau_{0.1}$ не является универсальным показателем стабильности. Допустимая степень превращения для одного и того же вещества, но в разных составах может быть на порядок больше или на порядок меньше чем 0.1% [4]. Гарантированным сроком годности скорее можно считать время превращения на 0.01% — $\tau_{0.01}$.

Более дифференцированную оценку стабильности новых соединений может дать метод опорного ряда. И такие характеристики реакции, как константа скорости k_1 или время превращения $\tau_{0.01}$, являются хорошими показателями для веществ опорного ряда и, таким образом, их определение дает возможность сделать его пригодным для использования при разных температурах, включая температуры ниже 100°C .

Тот факт, что полноценный опорный ряд стабильности ВВ до сих пор не создан, обусловлен несколькими причинами. Соединения с известной стабильностью, перечисленные выше, дают хорошую основу для создания такого ряда, однако для многих из них ни k_1 , ни другие кинетические параметры реакции разложения не определены. За исключением НГЦ, все ВВ используются твердыми. Однако из-за сравнительно низкой температуры плавления кинетика разложения твердых ВВ, в

принципе, не может быть изучена для ТНБ и тротила, а для тетрила и ТЭНа при температурах ниже температуры плавления ($T_{пл}$) надежные значения k_1 измерены только при одной температуре, и для этих соединений нет данных по энергии активации реакции в твердой фазе. В случае гексогена и октогена, которые исследовались очень широко разными методами, наблюдается большой разброс литературных данных по скорости и энергии активации распада этих твердых ВВ.

Однако эти препятствия на пути к созданию опорного ряда могут быть устранены. Уже давно известны все факторы, влияющие на скорость разложения твердых веществ, и эти сведения могут быть использованы для выбора из имеющихся литературных данных наиболее корректных значений кинетических параметров. Большую помощь при определении k_1 в твердой фазе может оказать разработанная сравнительно недавно модель “расплавленной клетки” (см. обзор [5]), описывающая ход мономолекулярных реакций в молекулярных кристаллах. Эта модель дает количественную связь между константами скорости разложения в жидкой и твердой фазах, $k_{ж}$ и $k_{тв}$, которую можно использовать для нахождения последней, не прибегая к эксперименту в твердой фазе. Цель данной работы заключается в том, чтобы на базе общих закономерностей осуществить корректировку существующих данных, найти $k_{тв}$ для низкоплавких соединений и построить опорный ряд для определения стабильности в представлении константы скорости k_1 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На скорость реакций разложения вещества в твердой фазе влияют несколько факторов.

1. Сублимация и разложение вещества в газовой фазе. При низких температурах сублимация не играет никакой роли, но при температурах исследования термораспада она может проявляться и тем в большей степени, чем выше температура. Для реакций гомолитического типа (например, отщепление группы NO_2), когда образование переходного состояния не сопровождается значительным изменением дипольного момента, выполняется соотношение $k_{г} \approx k_{ж}$. В свою очередь, константа скорости $k_{ж}$ связана с $k_{тв}$, и обычно $k_{ж}/k_{тв} \approx 100$ [5]. Таким образом, для гомолитических реакций можно ожидать выполнения соотношения $k_{г}/k_{тв} = 100$. Роль газовой реакции снижается при уменьшении отношения $k_{ж}/k_{тв}$, что нередко наблюдается для низкоплавких соединений, а также в некоторых реакциях, идущих по согласованному механизму, когда $k_{г} < k_{ж}$. При разложении твердых соединений наличие газовой реакции обнаруживается по зависимости ее скорости от соотношения массы образца и объема реакционного

сосуда (m/V). Устранить влияние этой реакции можно, исследуя разложение при больших величинах m/V в области независимости скорости от этого соотношения. Среди веществ опорного ряда влияние газофазной реакции отмечалось в случае гексогена [6, 7] и октогена [7]. Упругость паров гексогена при 180°C равна 1 Торр, и при $m/V = 10^{-4}$ г/см³ реакция целиком проходит в газовой фазе. Однако уже при $m/V > 10^{-2}$ г/см³, когда масса твердого вещества становится больше массы паров более чем в тысячу раз, газовая реакция становится незаметной.

2. Эффект предплавления. Появление зародышей жидкой фазы в период предплавления очень сильно влияет на скорость реакций разложения. Как правило, за 10–15 градусов до достижения $T_{пл}$ наблюдается ускорение реакции, и константа скорости $k_{тв}$ становится равной $k_{ж}$. Использование констант скорости, полученных в период предплавления, для построения аррениусовской зависимости дает завышенное значение энергии активации. Между тем, измерения $k_{тв}$ часто проводятся именно в области предплавления, так как вдали от $T_{пл}$ реакция идет слишком медленно. Область предплавления неизбежно захватывается при исследовании разложения методом ДСК.

3. Способ кристаллизации. Реакция в твердой фазе протекает в основном на дислокациях, сосредоточенных на поверхности микроблоков. Размеры последних зависят от условий кристаллизации и изменяются в пределах 200–1000 нм. Крупные микроблоки образуются при медленном охлаждении раствора или медленном испарении растворителя, а мелкие – при кристаллизации из пересыщенных растворов. По скорости разложения такие образцы могут различаться между собой в несколько раз.

Любые примеси в кристаллах, в том числе остатки растворителя и воды, приводят к повышению скорости разложения. Поэтому измерения должны проводиться на хорошо очищенных и высушенных образцах.

В связи с вышесказанным, при выборе из литературных источников наиболее корректных значений кинетических параметров, характеризующих $k_{тв}$, предпочтение отдано данным, определенным в изотермических условиях, вдали от $T_{пл}$ и с учетом сублимации и газофазного распада. Такие данные, как правило, соответствуют наименьшим значениям констант скорости.

Все факторы, осложняющие распад в твердой фазе, исчезают при изучении разложения вещества в расплаве или, что еще лучше, в разбавленном растворе в инертном растворителе. В последнем случае на скорость разложения перестают также влиять автокаталитические процессы и упрощается закон скорости разложения. Реакции разложения в

растворах обычно описываются уравнением 1-го порядка, измерения отличаются воспроизводимостью, константы скорости определяются с большой точностью.

Неудивительно поэтому, что большой интерес представляют работы, цель которых состояла в установлении количественной связи между константами скорости разложения в твердой и жидкой фазах, с тем чтобы, не прибегая к экспериментам, связанным с твердой фазой, находить значение $k_{тв}$ по известной величине $k_{ж}$.

Первая успешная попытка в этом направлении предпринята в работе Бона (см. обзор [5]) при рассмотрении реакций разложения органических соединений. Модель Бона основана на ряде постулатов.

1. В объеме идеальной кристаллической решетки реакция разложения сильно заторможена, и поэтому она протекает только на дефектах. Основным видом дефектов в молекулярных кристаллах являются сетки дислокаций, образующие границы микроблоков (МБ). Реакция идет на поверхности МБ.

2. Все молекулы на поверхности МБ имеют одинаковую реакционную способность.

3. Реакция на поверхности идет с такой же энергией активации, как и в жидкой фазе, т.е. приращение энергии активации при переходе из жидкого состояния в твердое равно $\Delta E = E_{тв} - E_{ж} = 0$.

4. Тормозящий эффект твердой фазы, $K_t = k_{ж}/k_{тв}$, связан с формальным уменьшением предэкспоненциального множителя $A_{ж}$ на величину, равную доле молекул, лежащих на поверхности микроблоков.

Для МБ кубической формы $K_t = L/6l$, где L и l – линейный размер МБ и диаметр молекулы соответственно. При типичных значениях $L = 500$ нм и $l = 10 \text{ \AA}$ $K_t \approx 50$. Для МБ, форма которых отличается от куба, и для более мелких МБ эта величина будет еще меньшей. Однако экспериментально установлено [5], что для всех соединений с $T_{пл} > 150^\circ\text{C}$, для которых можно ожидать, что L имеет большую величину, значение K_t равно 100 или несколько больше. По-видимому, постулаты Бона выполняются не строго. Тем не менее во всех случаях, когда в твердой фазе определялась энергия активации $E_{тв}$, она совпадала в пределах ошибки опыта с $E_{ж}$ [5].

Более детализированную трактовку тормозящего эффекта дает модель “расплавленной клетки”. Разработанная первоначально для случая гомогенной рекомбинации свободных радикалов в ненарушенной кристаллической решетке [8] модель расплавленной клетки описывает и мономолекулярный распад, идущий в объеме кристалла. Согласно этой модели, для того чтобы совершился элементарный акт реакции, необходимо рас-

Таблица 1. Активационные параметры реакций разложения соединений опорного ряда, использованные для расчета k_1

Соединение	$T_{пл}$, °C	Состояние	ΔT , °C	E , ккал/моль	$\lg(A, c^{-1})$	Ссылка
ТНБ	123	жидкое	250–310	43.0	10.9	[9]
Тротил	130	жидкое	220–260	46.5	12.9	[9]
Октоген	280	твердое	180–210	41.0	12.8	[7]
Гексоген	200	твердое	130–180	39.5	11.7	[6]
Тетрил	129.5	жидкое	140–160	35.2	13.5	[10]
ТЭН	140	жидкое	145–171	39.0	15.6	[11]
НГЦ	13	жидкое	80–140	39.3	15.4	[12]
ПХА	разл. б/п*	твердое	195–280	30.0	8.0	[13]
НЦ (13.3% N)	разл. б/п	твердое	70–160	39.5	15.3	[14]
АС	разл. б/п	твердое	268–283	41.8	12.5	[15]
ТНРС	разл. б/п	твердое	195–229	33.0	10.0	[16]

*Разложение без плавления.

ширить объем, занимаемый молекулой, до размеров полости, в которой силы межмолекулярного сцепления ослабевают настолько, что молекула приобретает свободное вращательно-колебательное движение, такое же, как в жидкости. В расплавленной клетке реакция идет с таким же предэкспоненциальным множителем, как и в жидкой фазе, $A_{ТВ} = A_{Ж}$, но с увеличенной энергией активации: $E_{ТВ} = E_{Ж} + \Delta E$, где ΔE – работа, затраченная на расширение клетки. Существует простая связь ΔE с теплотой плавления $Q_{пл}$ вещества: $\Delta E = 0.6Q_{пл}$. При $Q_{пл} = 10$ ккал/моль $\Delta E = 6$ ккал/моль, и при температуре 100°C $K_T \approx 1000$. Для таких веществ вследствие сильного торможения реакции в объеме имеет преимущество распад, идущий на поверхности, и опытное значение K_T не поднимается выше 100. При $Q_{пл} = 6$ ккал/моль ΔE снижается до 3.6 ккал/моль, и при температуре 100°C $K_T \approx 100$, т.е. разложение в объеме и на поверхности может идти со сравнимыми скоростями. При уменьшении $T_{пл}$ вещества значение $Q_{пл}$ обычно уменьшается. При $Q_{пл} < 6$ ккал/моль объемная реакция доминирует. Как опытные, так и расчетные значения K_T для низкоплавких и пластических кристаллов лежат в пределах 5–70 [5].

Если величина $Q_{пл}$ неизвестна, то значение K_T может быть рассчитано по другим, несколько более сложным формулам, полученным в рамках модели расплавленной клетки [5]. В этом случае необходимо знать плотность соединения.

Для всех соединений опорного ряда расчетные значения K_T в объеме значительно превосходят 100 [5]. Отсюда следует, что в твердой фазе разложение этих соединений будет идти в соответствии с моделью Бона, т.е. на поверхности МБ с энергией активации $E_{ж}$ и уменьшенным предэкспонентом. В прямых экспериментах, выполненных при

температурах на 15–20 градусов ниже $T_{пл}$ октогена, гексогена, тетрила и ТЭНа, получены значения K_T , близкие к 100 [5]. Из сказанного следует, что в тех случаях, когда разложение исследовалось только в расплаве или в растворе, можно воспользоваться этими данными и экстраполировать $k_{ж}$ в область низких температур, используя энергию активации $E_{ж}$. После этого без риска занизить стабильность можно вычислить $k_{ТВ}$ из соотношения $k_{ТВ} = 0.01 k_{ж}$.

В табл. 1 приведены выбранные из литературных данных (большинство из которых приведено в [4]) наиболее корректные значения кинетических параметров реакций термического разложения веществ опорного ряда. В табл. 2 представлены вычисленные по данным табл. 1 значения констант скорости k_1 для соединений опорного ряда при температуре 20 и 50°C . Температура, равная 20°C , соответствует режиму хранения ВВ на складе, а максимальная температура, при которой боеприпасы могут находиться длительное время при практическом использовании, равна 50°C . В табл. 2 приведены также значения срока годности $\tau_{0.01}$, который является более наглядным показателем, чем k_1 . При известном значении k_1 параметр $\tau_{0.01}$ вычисляется из соотношения $\tau_{0.01} = 0.0001/k_1$.

Обычная точность определения энергии активации составляет 1–2 ккал/моль, что приводит при экстраполяции от 200 до 20°C к ошибке в определении k_1 в 2–3 раза. По-видимому, с наименьшей точностью найдена энергия активации для ТНБ и ТНТ, жидкофазный распад которых исследовался всего лишь в одной работе. Однако стабильность этих соединений столь велика, что даже очень большая ошибка в определении k_1 при низких температурах не имеет значения. То же

Таблица 2. Значения константы скорости k_1 и $\tau_{0.01}$ для соединений опорного ряда при низких температурах

Вещество	$k_1, \text{с}^{-1}$		$\tau_{0.01}, \text{лет}$	
	20°C	50°C	20°C	50°C
НГЦ	$1.2 \cdot 10^{-14}$	$4.7 \cdot 10^{-12}$	260	0.7
НЦ	$8.0 \cdot 10^{-15}$	$4.0 \cdot 10^{-12}$	400	0.8
ПХА	$4.0 \cdot 10^{-15}$	$5.0 \cdot 10^{-13}$	800	6
ТНРС	$2.5 \cdot 10^{-15}$	$4.0 \cdot 10^{-13}$	$\sim 10^3$	8
ТЭН	$3.0 \cdot 10^{-16}$	$2.0 \cdot 10^{-13}$	$\sim 10^4$	15
Тетрил	$2.0 \cdot 10^{-15}$	$5.0 \cdot 10^{-13}$	$\sim 10^3$	6
Гексоген	$2.0 \cdot 10^{-18}$	$3.0 \cdot 10^{-15}$	$\sim 10^6$	~ 1000
Октоген	$1.5 \cdot 10^{-18}$	$1.0 \cdot 10^{-15}$	$\sim 2 \cdot 10^6$	~ 3000
АС	$2.0 \cdot 10^{-19}$	$2.0 \cdot 10^{-16}$	$\sim 10^7$	$\sim 10^4$
ТНБ	$7.0 \cdot 10^{-24}$	$7.0 \cdot 10^{-21}$	$\sim 10^{11}$	$\sim 10^8$
ТНТ	$2.0 \cdot 10^{-24}$	$3.0 \cdot 10^{-21}$	$\sim 10^{12}$	$\sim 10^9$

самое можно сказать о таких соединениях, как гексоген и октоген. В то же время в группе наименее стабильных ВВ опорного ряда (НГЦ, НЦ, тетрил, ТЭН) энергия активации измерена с хорошей точностью.

На рис. 1 опорный ряд показан в графической форме, которая дает наглядное представление о соотношении скоростей внутри опорного ряда и позволяет проводить сравнение с ним при любой температуре. Горизонтальная линия соответствует значению константы скорости, при которой $\tau_{0.01} = 10$ лет.

Как видно из табл. 2 и рис. 1, все вещества опорного ряда имеют достаточно высокую стабильность. Даже наименее стабильные из них: НГЦ, НЦ и близкие к ним ТЭН и тетрил, могут храниться не менее 100 лет и длительно использоваться при повышенных температурах.

Если испытуемое вещество попадает в группу соединений опорного ряда с наименьшей стабильностью, то для него может быть использован опыт хранения НЦ, ТЭНа и тетрила, но не НГЦ. Дело в том, что из-за особенностей реакции разложения НГЦ реальная стабильность этого соединения оказывается значительно ниже, чем вычисленная по величине k_1 для начальной стадии. Реакция разложения НГЦ имеет ярко выраженный автокаталитический характер [17], и ее скорость очень сильно зависит от условий проведения опыта. В закрытых сосудах при больших значениях m/V каталитическая реакция по скорости может превзойти начальную стадию на пять и более порядков, что приведет к сокращению $\tau_{0.01}$ в 10 и более раз. Существует мнение, что НГЦ имеет предельно допустимую стабильность и практическое использование ВВ с еще меньшей стабильно-

стью невозможно. Этот вывод опирается, конечно, на реальную стабильность НГЦ. В составы, содержащие НГЦ, всегда добавляются стабилизаторы химической стойкости, для того чтобы повысить их стабильность до уровня начальной стадии разложения НГЦ.

Если испытуемое вещество оказывается на 1–2 порядка стабильнее тетрила, то с него снимаются все ограничения по использованию в качестве обычных ВВ. Речь может идти только о возможности их применения в специальных условиях. В этом случае для оценки стабильности по графику можно ориентироваться на ближайшее соединение опорного ряда или на $\tau_{0.01}$.

Возможность определения стабильности ВВ путем сравнения их с опорным рядом по скоростным характеристикам реакции (k_1 или $\tau_{0.01}$) без учета такого важного показателя, как объем выделяющихся газообразных продуктов, обусловлена тем, что для большинства ВВ, в том числе и для соединений опорного ряда, этот показатель изменяется в узких пределах и при 100%-ном распаде составляет 400–700 см³/г. Только в некоторых случаях учет газовой выделенности имеет смысл. Например, если ВВ выступает в качестве компонента твердого ракетного топлива и реакция его разложения идет с образованием продуктов, хорошо растворяющихся в топливной массе, поправку на объем газов вносить целесообразно, и она может быть существенной.

Кроме объема газообразных продуктов, на срок годности может влиять и их состав. Некоторые газообразные продукты могут сильно ускорять саму реакцию разложения. Например, если в продуктах разложения появляется NO₂ (что свойственно большинству нитросоединений), то ве-

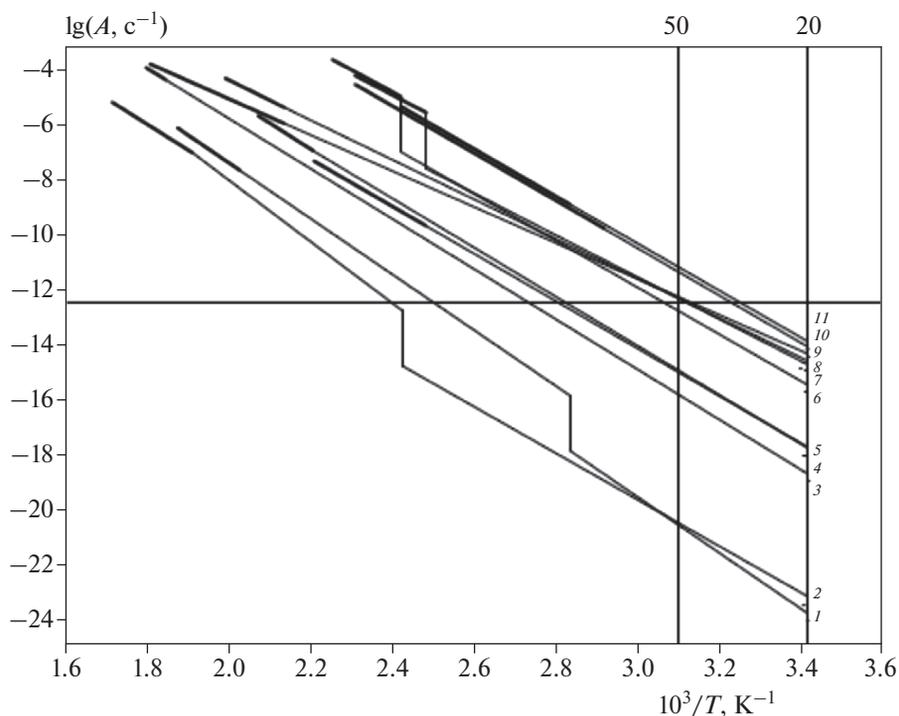


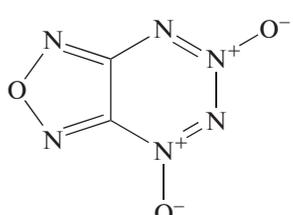
Рис. 1. Графическое представление опорного ряда. Жирным шрифтом выделены участки прямых, соответствующие эксперименту; тонкие линии – экстраполяция; 1 – ТЭН, 2 – тетрил, 3 – НГЦ, 4 – НЦ, 5 – ПХА, 6 – ТНРС, 7 – октоген, 8 – гексоген, 9 – АС, 10 – ТНТ, 11 – ТНБ; горизонтальная линия соответствует $\tau_{0,01} = 10$ лет.

лика вероятность развития окислительного (а в присутствии воды – и гидролитического) расщепления исходного соединения. Эти реакции идут с участием свободных радикалов и ионов и имеют большую скорость при низких температурах. Приведенный выше пример с НГЦ показывает опасность автокаталитических реакций. Таким образом, при оценке стабильности ВВ необходимо учитывать индивидуальные особенности

соединений, касающиеся количества и состава образующихся газообразных продуктов.

Оценка стабильности как меры сохранения свойств зависит от той функции, которая должна быть сохранена. Как отмечалось выше, реакция разложения в наибольшей степени определяется физико-механическими свойствами веществ и изделий, а также скоростью горения. Допустимая

Таблица 3. Характеристики реакций разложения CL-20 [19] и ФТДО [20]

Вещество (среда, метод, ΔT)	E_a , ккал/моль	$\lg(A, c^{-1})$	k_1, c^{-1}		$\tau_{0,01}$, лет	
			20°C	50°C	20°C	50°C
CL-20 (твердый, ТГА/ДТА, 160–180°C)	41.1	13.8	$1.7 \cdot 10^{-17}$	$1.0 \cdot 10^{-14}$	$2.0 \cdot 10^5$	300
ФТДО  (расплав, манометрический, 110–140°C)	40.3	18.2	$1.8 \cdot 10^{-12}$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	180	~1.0

Примечание: Для ФТДО значения k_1 и $\tau_{0,01}$ указаны для твердой фазы.

степень превращения в этом случае составляет 0.01–0.1%. Изменение скорости детонации, фугасного действия и чувствительности ВВ вследствие реакции разложения происходит в значительно меньшей степени. Частичная потеря этих свойств, по-видимому, не имеет большого значения для практического применения.

Уникальным примером сохранения иницирующего действия после довольно сильного разложения служит гремучая ртуть. Это вещество отличается низкой термической стабильностью. Согласно изложенному в работе [18], примерно за полгода 1% гремучей ртути превращается в другие соединения. Тем не менее длительное время она не утрачивает способности к детонации при ударе, и поэтому многие годы применялась в виде прессованных зарядов для снаряжения капсюлей-детонаторов. Однако, когда появились более стабильные ВВ – азид бария и ТНРС, использование гремучей ртути резко сократилось, и ее почти полностью заменили новые соединения. Таким образом, и при создании новых боеприпасов, предназначенных только для взрыва, по показателю стабильности лучше не выходить за рамки, определенные для соединений опорного ряда.

Для сравнения с опорным рядом для нового вещества должны быть определены кинетические параметры реакции разложения. В качестве примера использования опорного ряда в табл. 3 приведена оценка стабильности двух веществ: СЛ-20 и ФТДО (фуразанотетразиндиоксид), известных как мощные бризантные ВВ. Из сравнения табл. 3 и 2 видно, что СЛ-20 в 10 раз менее стабилен, чем октоген, а ФТДО в твердом состоянии имеет стабильность, близкую к стабильности НГЦ.

ВЫВОДЫ

1. На основе 11 штатных ВВ и констант скорости начальной стадии их разложения разработан метод опорного ряда для определения термической стабильности ВВ при температурах ниже 100°C.

2. Этот метод предназначен для оценки стабильности новых соединений на этапе их предварительного исследования.

3. В ряде случаев для повышения точности определения стабильности необходимо учитывать индивидуальные особенности вещества, касающиеся объема и состава газообразных продуктов и возможности сильного автокаталитического ускорения реакции разложения.

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по теме 0089-2019-0005 (регистрационный номер АААА-А19-119100800130-0) “Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в об-

ласти создания энергетических конденсированных систем (ЭКС) различного назначения” и на средства ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семёнова по теме 0082-2016-0011 (регистрационный номер АААА-А17-117040610346-5) “Фундаментальные исследования процессов превращения энергоёмких материалов и разработка научных основ управления этими процессами”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андреев К.К., Беляев А.Ф.* Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз, 1960.
2. *Корсунский Б.Л., Манелис Г.Б., Назин Г.М., Столяров П.Н.* // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 4. С. 49.
3. *Chu S.J.* Thermal Analysis of Explosives. Beijing: Sci. Press, 1994. P. 226.
4. *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
5. *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Прокудин В.Г.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. № 11. С. 1417.
6. *Максимов Ю.Я.* // Теория взрывчатых веществ. Сб. ст. / Под ред. Андреева К.К. М.: Высшая школа, 1967. С. 73.
7. *Беляева М.С., Клименко Г. К., Бабайцева и др.* // Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977. С. 47.
8. *Якимченко О.Е., Лебедев Я.Б.* // Кинетика и механизм реакций в твердом теле. ОИХФ: Черноголовка, 1981. С. 27.
9. *Максимов Ю.Я., Козут Э.Н.* // ЖФХ. 1978. Т. 52. С. 1400.
10. *Robertson A.J.V., Yoffe A.* // Nature. 1948. V. 160. P. 806.
11. *Андреев К.К., Кайдымов Б.И.* // ЖФХ. 1961. Т. 35. С. 2676.
12. *Афанасьев А.Г., Лурье Б.А., Светлов Б.С.* // Теория взрывчатых веществ. Сб. ст. / Под ред. Андреева К.К. М.: Высш. шк., 1967. С. 63.
13. *Манелис Г.Б., Прошкин А.В., Рубцов Ю.И. и др.* // Физика горения и взрыва. 1968. № 3. С. 305.
14. *Лурье Б.А., Светлов Б.С.* // Теория взрывчатых веществ. Сб. ст. / Под ред. Андреева К.К. М.: Высшая школа, 1967. С. 36.
15. *Young D.A.* // J. Chem. Soc. 1964. № 9. P. 3141.
16. *Tomkins F.C., Young D.A.* // J. Chem. Soc. 1954. № 9. P. 3331.
17. *Светлов Б.С.* // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. С. 38.
18. *Vaughan J., Phillips L.* // J. Chem. Soc. 1949. № 1. P. 2741.
19. *Korsounski B., Nedelko V., Chukanov N. et al.* // Proc. 30th Intern. Annual Conf. of ICT. Karlsruhe, Germany, 1999. P. 64/1.
20. *Неделько В.В., Захаров В.В., Корсунский Б.Л. и др.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 3. С. 22.