

ВЫДЕЛЕНИЕ СЛАБЫХ РЕФЛЕКСОВ ПРИ АНАЛИЗЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ СИСТЕМ В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМ МЕТОДЕ

ция о физическом уширении рефлексов, принадлежащих к разным кристаллографическим фазам позволяет получить дополнительную информацию о размерах областей когерентного рассеяния и внутренних упругих микронапряжений применительно к каждой отдельной фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир. 1972. – 350 с.
2. В. Хардле. Прикладная непараметрическая регрессия. – М.: Мир. 1993. – 349 с.
3. Steven W. Smith. The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal Processing. – San Diego.: California Technical Publishing. 1999. – 650 p.
4. Romanenko S.V., Stromberg A.G. // Anal. Chim. Acta. 2007. Vol. 581. P. 341–354.
5. Романенко С. В., Романенко Э. С., Колпакова Н. А. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 1. С. 60–64.
6. Романенко С.В., Шеховцова Н.С., Карачков Д.М. // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312. № 3. С. 48-63.

АНАЛИЗ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ РАСЧЕТА СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ С-Н-N-O КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

А.А. Трубников, Н.В. Козырев

Проведен анализ шести экспресс-методов расчета скорости детонации по Айзенштадту, Камлету и Джекобсу, Кривченко, Ротстейну, Ву Ксионгу и Пепекину. Анализ этих методов выявил, какие из них могут наиболее эффективно применяться при расчетах скорости детонации С-Н-N-O конденсированных взрывчатых веществ, и какие входные параметры используются для каждого из них. В статье подробно изложены алгоритмы, по которым производится методика расчета, а также определены значения относительных средне-квадратичных отклонений для каждого метода.

В настоящее время известно большое количество эмпирических методов расчета параметров детонации в плоскости Чепмена-Жуге, которая представляет наибольший интерес в рамках исследований по определению важнейших характеристик конденсированных взрывчатых веществ (КВВ), таких как детонационная скорость и давление, температура и удельная теплота взрыва. Экспресс-методы основываются на экспериментальных данных по детонационным параметрам. Эти методы обладают меньшей точностью, в отличие от термодинамических методов, использующих различные уравнения состояния, однако погрешность при их использовании не столь велика, чтобы отказываться от их практического применения. Главным достоинством таких методов является то, что они просты в отношении вычислений, не требуют большого количества времени, ограничиваются лишь небольшим количеством входных параметров: плотностью, элементным составом, удельной теплотой или энтальпией об-

разования конденсированного взрывчатого вещества. Эти параметры можно найти в справочниках или базах данных по КВВ. Однако, следует отметить, что каждый из эмпирических методов наиболее применим и дает наименьшее отклонение от экспериментально полученных данных только для тех КВВ, на основе которых данный метод был разработан.

АНАЛИЗ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ РАСЧЕТА СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ

Анализ существующих экспресс-методов показывает, что каждый из них, по своей сути, определяет важнейшую характеристику реакции взрывчатого превращения конденсированного взрывчатого вещества. Эта характеристика – скорость детонации D , равная скорости перемещения зоны химической реакции. Причем, следует отметить, что скорость детонации в предложенных методах линейно зависит от плотности КВВ. Каждый из авто-

ров в своем методе показывает эту линейную зависимость от плотности в той или иной форме, с учетом различных факторов и констант.

Один из таких методов расчета для С-Н-О КВВ предложил И. Н. Айзенштадт [1]. В качестве основных факторов, влияющих на скорость детонации, кроме плотности, он ввел в рассмотрение значение абсолютной величины кислородного баланса ($|КБ|$), изоэнтальпическую удельную теплоту образования (Q_v) и фактор В, которые рассчитываются по следующим формулам:

$$|КБ| = |1600(c - 2a - b/2)/M_{ВВ}|,$$

$$Q_v = 103(Q_{ВВ} - 0,3(b+c+d))/M_{ВВ},$$

$$В = 103(a + b + c + d)/M_{ВВ},$$

где а, b, с, d – число атомов С, Н, N, О, соответственно, $M_{ВВ}$ – молекулярная масса КВВ, $Q_{ВВ}$ – удельная теплота образования КВВ при $T=298.15K$.

Далее определяется скорость детонации взрывчатого вещества (ВВ) при плотности 1600 кг/м^3 по формуле:

$$D_{1600} = (\alpha В - \beta |КБ| - \gamma Q_v)^{1/2},$$

где $\alpha = 0,73$, $\beta = 0,24$, $\gamma = 0,0073$.

В зависимости от элементного состава Айзенштадт предложил ввести величину М (постоянная склонности), которая может быть равна:

$$M=3, \text{ при } d < a + b/2;$$

$$M=3,5, \text{ при } a + b/2 < d < 2a + b/2;$$

$$M=4, \text{ при } d > 2a + b/2.$$

Конечная формула расчета скорости детонации выглядит следующим образом:

$$D_\rho = D_{1600} + M(\rho - 1,6),$$

Рассмотренный метод прост в своем использовании и не требует большого числа входных параметров.

Камлетом и Джекобсом [2] был разработан следующий экспресс-метод расчета параметров детонации. В качестве основных факторов были введены: N – количество молей газообразных продуктов детонации (ПД) на 1г ВВ, M_{cp} – средняя молекулярная масса газообразных ПД (г/моль), Q_{max} – максимальная удельная теплота взрыва. В зависимости от кислородного баланса (КБ) Q_{max} рассчитывается по различным формулам:

1) в случае отрицательного КБ:

$$N = (b + 2c + 2d)/(4M_{ВВ});$$

$$M_{cp} = (88d - 8b + 56c)/(b + 2c + 2d);$$

$$Q_{max} = 1000(28,9b + 47(d - b/2) - Q_{ВВ})/M_{ВВ};$$

2) в случае положительного КБ:

$$N = (b + 2c + 2d)/(4M_{ВВ});$$

$$M_{cp} = (48d + 4b + 56c)/(b + 2c + 2d);$$

$$Q_{max} = 1000(28,9b + 94a - Q_{ВВ})/M_{ВВ}. \quad (2)$$

Затем вычисляется величина φ , исходя из зависимости:

$$\varphi = NM_{cp}^{1/2} Q_{max}^{1/2}.$$

Зная значение величины φ , можно определить скорость детонации по следующей формуле:

$$D = A(1 + В\rho)^{\varphi/2},$$

где А и В – эмпирические коэффициенты, равные 1.01 и 1.3, соответственно.

По указанному методу можно также рассчитать детонационное давление Р:

$$P = 15,58\varphi\rho^2.$$

Достоинства данного метода состоят в том, что для расчетов необходимы лишь знания элементного состава, плотности и удельной теплоты образования ВВ.

А. Л. Кривченко [3] предложил метод, в котором в качестве основных факторов, помимо расчетной плотности и элементного состава, влияющих на скорость детонации выбраны еще два фактора такие, как скорость звука в конденсированном взрывчатом веществе и его максимальная плотность. Согласно методу Кривченко скорость детонации D определяется формулой:

$$D = 1,2c_0\rho/\rho_{max} + 2,55(Q_m\gamma)^{1/2},$$

где $\gamma = \rho(\alpha_k + 1,65)/5,5$ – коэффициент реализации максимальной удельной теплоты взрыва, c_0 – скорость звука в ВВ при его максимальной плотности, ρ_{max} – максимальная плотность, Q_m – максимальная удельная теплота взрыва, которая рассчитывается по формулам (1) и (2) для положительного и отрицательного кислородного баланса.

Данный метод позволяет не только рассчитать скорость детонации, но и давление детонации Р и показатель политропы процесса n по формулам:

$$P = \rho(1,2c_0\rho/\rho_{max} (Q_m\gamma)^{1/2} + 2,55 Q_m\gamma);$$

$$n = 1,2c_0\rho/\rho_{max} / (Q_m\gamma)^{1/2} + 1,55.$$

В отличие от двух рассмотренных выше методов для расчета параметров детонации, кроме знания элементного состава и удельной теплоты образования КВВ, требуется еще знание значений скорости звука в ВВ.

Метод, основанный на знании не только элементного состава, но и структурной фор-

АНАЛИЗ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ РАСЧЕТА СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ С-Н-Н-О КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

мулы конденсированного взрывчатого вещества предложил Ротстейн [4], в котором определяющими факторами являются: ароматичность, состояние, в котором находится ВВ (твердое или жидкое), и количество химических связей между атомами и молекулами ВВ. Главным недостатком указанного метода расчета скорости детонации, в отличие от выше рассмотренных, является то, что необходимы знания достаточного большого количества входных параметров, которые определяются структурной формулой ВВ. Ротстейн ввел в рассмотрение фактор F, в котором учтены все вышеперечисленные параметры.

$$F = 100 [n(O) + n(N) - n(H) / (2n(O)) + A/3 - n(B)/1,75 - n(C)/2,5 - n(D)/4 - n(E)/5] / M_{BB} - n(G),$$

где $n(O)$ – число атомов кислорода; $n(N)$ – число атомов азота; $n(H)$ – число атомов водорода; A – постоянная ароматичности: $A=1$, – если ВВ ароматичное; $A=0$, – если ВВ неароматичное; $n(G) = 0,4$ – для жидких ВВ; $n(G) = 0$ – для твердых ВВ; $n(B)$ – число атомов кислорода, которые в результате реакции выделяются в свободном виде молекулы O_2 ; $n(C)$ – число атомов кислорода, соединенных двойной химической связью с углеродом, как в кетоне или эфире; $n(D)$ – число атомов кислорода, соединенных одинарной химической связью с углеродом, как в С–О–R, где R может быть равен –H, –NH₄, –C, и т.д.; $n(E)$ – число нитрогрупп в ВВ таких, как нитрозфир или соль азотной кислоты.

С помощью фактора F может быть рассчитана скорость детонации при максимальной плотности K_{BB} по формуле:

$$D' = (F - 0,26) / 0,55.$$

Используя значение полученной скорости D' , теперь можно вычислить скорость детонации при заданной плотности ВВ по формуле:

$$D = D' - 3(\rho_{max} - \rho).$$

Китайский ученый Ву Ксионг [5] предложил экспресс-метод, основанный на зависимости скорости детонации от удельной теплоты взрыва Q и от удельной потенциальной энергии w , которые, в свою очередь, определяются, исходя из элементного состава ВВ. Ву Ксионг в своем методе также показал на какие продукты детонации разлагается ВВ после реакции взрывчатого превращения.

Скорость детонации, согласно данному методу может быть рассчитана по формуле:

$$D = aQ^{1/2} + bw\rho,$$

где a и b эмпирические константы, равные 67.6 и 243.2, соответственно.

Теплота взрыва Q и w рассчитывается по различным формулам в зависимости от элементного состава ВВ:

1) при $d - b/2 - 2a \geq 0$:

$$Q = 1000(28,9b + 94a + Q_{BB}) / M_{BB};$$

$$w = (250a + 37,5b + 190c + 175d) / M_{BB};$$

2) при $d - b/2 - 2a < 0$:

$$Q = 1000(2,36b + 52d - 10a + Q_{BB}) / M_{BB};$$

$$w = (46a + 9,95b + 190c + 277d) / M_{BB};$$

3) при $d - b/2 - a \leq 0$:

$$Q = 1000(1,77b + 52d - 10a + Q_{BB}) / M_{BB};$$

$$w = (46a + 36,75b + 190c + 277d) / M_{BB};$$

4) при $d - b/2 \leq 0$ и $a \geq d$:

$$Q = 1000(54,3d - 10a + Q_{BB}) / M_{BB};$$

$$w = (46a + 107b + 190(c + d)) / M_{BB};$$

5) при $d - b/2 \leq 0$ и $a < d$:

$$Q = 1000(57,8d - 31,4a + Q_{BB}) / M_{BB};$$

$$w = (354a + 107b + 190c + 36d) / M_{BB}.$$

Кроме того, в методе также приведена методика расчета детонационного давления:

$$P = (\rho D^2 10^{-5}) / (\Gamma + 1),$$

где Γ – показатель адиабаты, который вычисляется по формулам в зависимости от элементного состава, аналогично расчету для Q и w .

Данный метод позволяет рассчитать скорость детонации, ограничиваясь лишь данными по удельной теплоте образования и элементному составу ВВ, что делает его наиболее простым при инженерных расчетах.

Метод, предложенный В. И. Пепекиным [6] прост в своем использовании и требует минимального числа входных параметров, поэтому его целесообразно использовать в инженерных расчетах скорости детонации. В своем методе ключевым фактором, влияющим на скорость детонации, Пепекин ввел критерий φ , который учитывает в себе удельную теплоту образования Q_{BB} , эффективное число молей продуктов детонации $n_{эф}$ и удельную теплоту взрыва Q :

$$\varphi = n_{эф} Q^{1/2},$$

$$n_{эф} = K_{BB} \rho^{1/2},$$

где K_{BB} – коэффициент состава ВВ, учитывающий соотношение горючих и окислитель-

ных элементов в молекуле, рассчитывается по формуле:

$$K_{\text{ВВ}} = (A + B + C) / M_{\text{ВВ}},$$

где $A = 0,135a^2 + 0,185b^2$,

$$B = d^2[1,05 - 0,63c(c + d)] / (c + d),$$

$$C = c^2[1,375 - 0,9d(c + d)] / (c + d).$$

Удельную теплоту взрыва можно вычислить, исходя из зависимости:

$$Q = Q_{\text{max}} K_p,$$

$$K_p = 1,014 + 0,122\alpha_k + 0,0092 / (\rho K_{\text{ВВ}}),$$

где K_p – коэффициент реализации энергии, α_k – кислородный коэффициент, Q_{max} – максимальная удельная теплота взрыва, рассчитываемая по формулам (1), (2).

Зная значение ϕ , можно найти скорость детонации:

$$D = 4,2 + 2\phi\rho.$$

Наряду со скоростью детонации, критерий ϕ позволяет также определить детонационное давление по формуле:

$$P = 40 + 75(\phi\rho)^2.$$

Результаты расчетов относительных среднеквадратичных отклонений расчетных значений скорости детонации от экспериментальных по каждому из методов приведены в таблице 1. Из результатов расчета видно, что наименьшую погрешность вычислений для всех четырех ВВ дает метод Айзенштадта. Метод, который предложил Ротстейн, дает наибольшую погрешность, к тому же, как

описывалось выше, он требует большое количество входных параметров, что делает его наименее удобным для расчетов.

Результаты расчетов по методу Кривченко для тринитроэтилтринитробутирата (ТНЕТВ) и бистринитроэтилнитрамина (ВТНЕН) не приведены в таблице 1, ввиду отсутствия сведений о скорости звука в этих веществах. Для веществ с резко отрицательным и отрицательным КБ, таких как тринитротолуол и гексоген расчет дает достаточно неплохую сходимость с экспериментом. Погрешность расчета скорости детонации для этих веществ составляет 1,02 % и 2,55 % соответственно.

Метод расчета, предложенный Камлетом и Джекобсом, целесообразно применять для ВВ, с резко отрицательным и отрицательным КБ таких, как тринитротолуол и гексоген, значения погрешности расчета для них составляют 1,47 % и 0,61 %, соответственно. Для ВВ с небольшим отрицательным и положительным КБ, метод дает значительные отклонения от экспериментальных данных (например, для тринитроэтилтринитробутирата и бистринитроэтилнитрамина погрешность расчетов составляет 4,55 % и 6,42 %, соответственно).

Метод, предложенный Ву Ксионгом наиболее применим к ВВ с резко отрицательным и отрицательным КБ, погрешность вычислений для этих веществ не превышает 1,5 %. Для остальных ВВ погрешность составляет порядка 4-5 %.

Таблица 1

Расчет относительных среднеквадратичных отклонений расчетных значений скорости детонации от экспериментальных для различных ВВ

ВВ	КБ, %	σ , %					
		1	2	3	4	5	6
1. Гексоген (RDX) [7]	-21,6	1,08	1,47	1,02	5,79	1,07	1,21
2. Тринитротолуол (TNT) [8]	-74,0	1,88	0,61	2,55	5,69	0,61	1,64
3. Тринитроэтилтринитробутират (ТНЕТВ) [9]	-4,14	1,10	4,55	-	3,08	4,46	1,09
4. Бистринитроэтилнитрамин (ВТНЕН) [10]	16,5	3,55	6,42	-	6,05	4,14	5,05

Примечание: [1-6] - экспресс-методы по которым производился расчет скорости детонации: 1 – Айзенштадт; 2 – Камлет и Джекобс; 3 – Кривченко; 4 – Ротстейн, 5 – Ву Ксионг; 6 – Пелекин. Экспериментальные данные по скорости детонации для ВВ взяты из работ [7-10], КБ – кислородный баланс ВВ.

Экспресс-метод расчета скорости детонации, предложенный Пепекиным, наиболее эффективен, в отличие от методов Камлета и Ву Ксионга, для ВВ, которые имеют строго отрицательный КБ, значение погрешности расчета для этих ВВ не превышает 2 %. Для ВВ с положительным КБ метод имеет более высокую погрешность, составляющую порядка 5% (ВТНЕН).

Следует отметить, что для ВВ, имеющих положительный кислородный баланс, все экспресс-методы дают более высокие значения погрешности в расчете скорости детонации, чем для ВВ с отрицательным КБ.

АНАЛИЗ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ РАСЧЕТА СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ С-Н-Н-О КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ шести существующих экспресс-методов показал, что наиболее эффективным для расчетов скорости детонации является метод, предложенный Айзенштадтом для всех ВВ. Методы расчета, предложенные Ву Ксионгом и Камлетом, имеют, примерно, одинаковые погрешности вычислений и наиболее применимы к ВВ, с резко отрицательным и отрицательным кислородным балансом. Метод Кривченко также дает относительно невысокую погрешность для этих же ВВ, но он осложнен тем, что для расчета необходимо знание величины скорости звука в ВВ. Метод Пепекина целесообразно применять для расчета скорости детонации ВВ со строго отрицательным КБ. Самым сложным методом расчета, дающим наибольшую погрешность вычислений для всех ВВ, является экспресс-метод Ротстейна, что делает его наименее эффективным из всех вышеперечисленных методов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айзенштадт И. Н. // Физика горения и взрыва. 1976. Т.12. №5 С. 758-763.
2. Kamlet M. J., Jacobs S. J. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 23-35.
3. Кривченко А. Л. // Физика горения и взрыва. 1984. Т.20, №3. С. 83-85.
4. Rotstein L. R. // Propellants and Explosives. 1981. V. 6. P. 91-93.
5. Wu Xiong // Journal of Energetic Materials. 1985. V. 3. P. 263-277.
6. Пепекин В. И. Лебедев Ю. А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. №6. С. 1393-1394.
7. Колесников С. А., Уткин А. В. // Горение, взрыв, и ударные волны. 2007. Т. 43. №6. С. 710-716.
8. Кузнецов Н. М., Шведов К. К. // Физика горения и взрыва. 1966. Т.2. №4. С. 85-96.
9. А. Н. Дремин, С. В. Першин и др. // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25. №5. С. 141-144.
10. Акимова Л. Н., Стесик Л. Н. // Физика горения и взрыва. 1994. Т.30. №5. С. 97-99.

ИНВЕРСИОННАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ МЕДЬ-КАДМИЙ

Н.В. Иванова, И.П. Кириенко, В.А. Невоструев, В.М. Пугачев

Методом инверсионной вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение меди и кадмия при совместном присутствии в сернокислом фоновом электролите. Показано, что при совместном электроосаждении меди и кадмия на поверхность графитового и стеклоуглеродного электродов формируются интерметаллические фазы различного состава, что приводит к появлению дополнительных пиков тока на анодных вольтамперных кривых. Исследовано влияние типа подложки, последовательности введения и соотношения концентраций ионов меди и кадмия в растворе на токи дополнительных пиков.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы совместного электроосаждения и электрорастворения бинарных металлических систем привлекают внимание исследователей как с позиций фундаментальной электрохимии, так в связи с необходимостью проведения многоэлементного анализа вольтамперометрическими методами. Использование инертных электродов в качестве подложек приводит к значительному изменению параметров электрохимических процессов, по сравнению с процессами, протекающими на металлических электродах [1], поэтому исследование вольтамперометрического поведения бинарных систем в данных условиях является актуальной задачей. В

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3 2009

частности, серьезные проблемы возникают при определении кадмия в присутствии меди [2]. В связи с этим, выявление условий образования бинарных осадков и изучение закономерностей взаимного влияния кадмия и меди при их совместном электроосаждении на поверхность инертных электродов представляет несомненный интерес, как для теории инверсионных методов, так и для их практического применения.

Целью данной работы явилось изучение особенностей электрохимического поведения бинарной системы медь - кадмий с использованием графитового (ГЭ) и стеклоуглеродного (СУЭ) электродов методом инверсионной вольтамперометрии.