

Numeričko modeliranje neidealne detonacije ANFO eksploziva primjenom Wood-Kirkwoodove teorije

Štimac Tumara, Barbara

Doctoral thesis / Disertacija

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:791903>

Rights / Prava: [Attribution 4.0 International](#) / [Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Barbara Štimac Tumara

**NUMERIČKO MODELIRANJE
NEIDEALNE DETONACIJE ANFO
EKSPLOZIVA PRIMJENOM WOOD-
KIRKWOODOVE TEORIJE**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Prof.dr.sc. Muhamed Sućeska

Prof.dr.sc. Mario Dobrilović

Zagreb, 2021



University of Zagreb

Faculty of mining, geology and petroleum engineering

Barbara Štimac Tumara

NUMERICAL MODELLING OF NONIDEAL DETONATION OF ANFO EXPLOSIVE USING WOOD-KIRKWOOD`S THEORY

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:

Prof. Muhamed Sućeska, PhD

Prof. Mario Dobrilović, PhD

Zagreb, 2021

Doktorski rad izrađen je na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu

Mentori:

prof.dr.sc. Muhamed Sućeska

prof.dr.sc. Mario Dobrilović

U sklopu:

HRZZ projekta „Projekt razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti”

*H2020 projekta „Security of Explosives pan-European Specialists Network”
(EXERTER)*

HRZZ projekta „Poboljšani model neidealne detonacije gospodarskih eksploziva“ (NEIDEMO)

Doktorski rad sadrži 155 stranice teksta, 109 literaturnih referenci, 5 web izvora, 95 slike, 22 tablice i 4 priloga.

Veliko hvala mentorima na svom prenesenom znanju, kolegama s posla na savjetima i pomoći, svima koji su me slušali i podržavali, bez vas ne bih bila tu gdje jesam.

Ovaj rad posvećujem svojoj mami, koja je od mene napravila ženu koja sam danas.

Odstupanje ponašanja nekih eksploziva od općeprihvaćene Zeldovich-von Neumann-Döering hidrodinamičke teorije detonacije poznato je pod nazivom „neidealna detonacija“. Fenomen neidealne detonacije izuzetno je važan u području gospodarskih eksploziva, ali isto tako i u području improviziranih eksploziva. Neidealno ponašanje eksploziva posljedica je duljeg trajanja kemijskih reakcija (u usporedbi s idealnim eksplozivima) u zoni kemijskih reakcija, a manifestira se (1) zakrivljenom frontom udarnog vala, (2) nelinearnom ovisnošću brzine detonacije o početnoj gustoći eksploziva, (3) ovisnošću detonacijskih parametara o promjeru naboja i oblozi, (4) velikim kritičnim promjerom, (5) nedovršenim kemijskim reakcijama, tj. oslobođenjem toplinske energije u fazi ekspanzije produkata.

Fenomen neidealne detonacije ANFO eksploziva istraživan je eksperimentalno i putem numeričkog modeliranja. Kroz tri seta eksperimentalnih ispitivanja određena je ovisnost brzine detonacije i radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala ANFO eksploziva o promjeru naboja. Određene vrijednosti korištene su kao temelj pri kalibriranju elemenata modela radijalne ekspanzije produkata, te za procjenu vrijednosti konstante brzine reakcije u jednostupanjskom modelu brzine reakcija ovisne o tlaku. Primjenom tehnika termičke analize (DSC i TGA) određeni su kinetički parametri u Arrheniusovom tipu kinetičkog modela.

Numeričko modeliranje neidealne detonacija obavljeno je korištenjem termokemijskog računalnog koda EXPLO5, u koji je ugrađena Wood-Kirkwoodova teorija neidealne detonacije. Validacija rezultata modeliranja obavljena je usporedbom eksperimentalno određene ovisnosti brzine detonacije o promjeru naboja, te dostupnim rezultatima hidrodinamičkog modeliranja. Istražen je utjecaj kinetike kemijskih reakcija na relevantne detonacijske parametre i strukturu zone kemijskih reakcija. Konačni rezultat istraživanje je unaprijeđeni model radijalne ekspanzije i model brzine kemijskih reakcija unutar modela neidealne detonacije, što doprinosi boljem razumijevanju fenomena neidealne detonacije, poglavito razumijevanju strukture zone kemijskih reakcija ANFO eksploziva.

Ključne riječi: neidealna detonacija; numeričko modeliranje; Wood-Kirkwoodova teorija; EXPLO5; ANFO; model brzine kemijskih reakcija; radijalna ekspanzija

Summary

Detonation can be described as a phenomenon resulting in formation of a self-sustaining detonation wave (shock wave accompanied with a chemical reaction zone) moving with supersonic speed (up to 10 km/s) and extremely high pressure and temperature (up to 40 GPa and 6000 K) in nanoseconds. There are two generally accepted detonation theories based on conservation laws and hydrodynamic flow models: Chapman-Jouguet (CJ) theory, which assumes instantaneous chemical reactions with no chemical reaction zone, and Zeldovich-von Neumann-Doering (ZND) theory, which assumes existence of a chemical reaction zone of definite length and duration time. Improvements in experimental techniques and understanding of energy transfer and kinetics in chemical reaction zone have directly impacted improvements in detonation models and understanding of nonideality.

Nonideal explosives are considered those whose behaviour can not be accurately described with a simple CJ theory. Experimentally obtained detonation velocity and pressure of such explosives are considerably lower than values calculated by CJ theory. On top of that, detonation velocity shows a very high dependence on charge radius and existence of confinement, which is not the case for ideal explosives. Typical example of nonideal explosives is ANFO, one of most used commercial explosives. Main cause of nonideality is relatively long duration of chemical reactions in a chemical reaction zone (in microseconds compared to nanosecond scale observed in ideal explosives) directly resulting in a wide chemical reaction zone (in tens of millimetres). Besides that, these slow chemical reactions also result in other nonideal characteristics such as curved detonation wave front, nonlinear dependence of detonation velocity on initial explosive density, dependence of detonation parameters on charge radius and existence of confinement and partly reacted explosive at the end of a chemical reaction zone.

To satisfactorily describe nonideal detonation, nonideal detonation model, used for numerical modelling of nonideal explosive behaviour, has to be based on a nonideal detonation theory, as well as take into account reaction rate law (or chemical kinetics), radial expansion of detonation products and equations of state of unreacted explosive and detonation products. Many scientists have devoted their time to researching nonideal detonation models which would be able to satisfactorily and accurately describe the behaviour of highly nonideal explosives

Summary

such as ANFO. However, there is still no generally accepted nonideal detonation model as there is still up to 50% discrepancy between experimentally measured and theoretically calculated detonation velocity. Other major problems in dealing with numerical modelling of nonideal detonation are reliance on empirical data, use of incomplete equations of state, too simple or too complicated reaction rate laws and complete absence of theoretically based confinement model.

This thesis deals with improvements of nonideal detonation model based on one of the most used nonideal detonation theory, Wood-Kirkwood slightly divergent flow theory, incorporated in EXPLO5 thermochemical code.

Main goals of this thesis are:

- Experimental determination of detonation velocity as a function of explosive charge radius to obtain an analytical link between two parameters, increase the reliability of the model and decrease the future need for empirical input data.
- Development of a reliable and theoretically based temperature and/or pressure-based reaction rate law which can adequately describe ANFO behaviour.
- Experimental determination of curvature radius and development of radial expansion model calibrated with experimental curvature radius data.

Scientific impact of this thesis, other than improvements made to the reaction rate and radial expansion model in nonideal detonation model which make it more predictable, is the contribution to better understanding of chemical reaction zone structure and processes for heterogeneous ANFO explosive.

Key words: nonideal detonation; numerical modelling; Wood-Kirkwood theory; EXPLO5; ANFO; reaction rate law, radial expansion

1. UVOD.....	1
2. EKSPLOZIJA I EKSPLOZIVI	4
2.1. ANFO	7
2.2. AMONIJEV NITRAT	10
2.3. MINERALNO ULJE	12
2.4. SIGURNOST ANFO EKSPLOZIVA	13
3. DETONACIJA.....	14
3.1. RANKIN-HUGONIOT JEDNADŽBE SKOKA U UDARNOM VALU	15
3.2. DETONACIJSKE TEORIJE	18
3.3. CHAPMAN – JOUGETOVA (CJ) DETONACIJSKA TEORIJA	19
3.4. ZELDOVICH – VON NEUMANN – DOERINGOVA (ZND) TEORIJA DETONACIJE	20
3.4.1. <i>Prikaz ZND teorije detonacije u p-V i p-x koordinatnom sustavu.....</i>	<i>22</i>
4. NEIDEALNA DETONACIJA	24
4.1. TEORIJE NEIDEALNE DETONACIJE	27
4.1.1. <i>Wood – Kirkwoodova teorija neidealne detonacije</i>	<i>28</i>
4.2. NUMERIČKO MODELIRANJE NEIDEALNE DETONACIJE	32
4.2.1. <i>Implementiranje Wood-Kirkwoodove teorije u EXPLO5 termokemijski kod</i>	<i>34</i>
4.2.2. <i>Jednadžba stanja neizreagiranih eksploziva i detonacijskih produkata</i>	<i>38</i>
4.2.3. <i>Model radijalne ekspanzije detonacijskih produkata.....</i>	<i>39</i>
4.2.3.1. <i>Modeli izračunavanja radijusa zakrivljenosti udarne fronte</i>	<i>41</i>
4.2.4. <i>Model brzine kemijskih reakcija razgradnje eksploziva</i>	<i>43</i>
4.2.4.1. <i>Određivanje kinetičkih parametara</i>	<i>48</i>
5. METODE ODREĐIVANJA DETONACIJSKIH PARAMETARA.....	51
5.1. ODREĐIVANJE BRZINE DETONACIJE	52
5.2. ODREĐIVANJE RADIJUSA ZAKRIVLJENOSTI FRONTE DETONACIJSKOG VALA	55
5.3. ODREĐIVANJA PARAMETARA U ZONI KEMIJSKIH REAKCIJA	60
6. ISPITIVANJA I ANALIZA ISPITIVANJA	63
6.1. MATERIJALI I OPREMA	64
6.1.1. <i>Eksploziv</i>	<i>64</i>
6.1.2. <i>Sredstva za iniciranje naboja</i>	<i>65</i>
6.1.3. <i>Elektronički sat i optička vlakna.....</i>	<i>66</i>
6.1.4. <i>Diferencijski pretražni kalorimetar (DSC)</i>	<i>67</i>
6.1.5. <i>Termogravimetrijska analiza (TGA)</i>	<i>67</i>
6.2. ODREĐIVANJE BRZINE DETONACIJE	68
6.2.1. <i>Elektrooptička metoda određivanja brzine detonacije i postav</i>	<i>68</i>
6.2.2. <i>Rezultati mjerenja brzine detonacije</i>	<i>71</i>

6.2.3. Analiza eksperimentalnih rezultata brzine detonacije	74
6.3. ODREĐIVANJE RADIJUS ZAKRIVLJENOSTI FRONTE DETONACIJSKOG VALA	80
6.3.1. Elektrooptička metoda određivanja radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala.....	80
6.3.2. Izračunavanje radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala na temelju rezultata mjerenja	83
6.3.3. Analiza eksperimentalnih podataka radijusa zakrivljenosti	89
6.4. ODREĐIVANJE KINETIČKIH PARAMETARA	94
6.4.1. Određivanje kinetičkih parametara u modelu brzine reakcije ovisnom o tlaku	94
6.4.2. Određivanje kinetičkih parametara u modelu brzine reakcija ovisnom o temperaturi	96
6.4.2.1. Termička karakterizacija ANFO eksploziva	96
6.4.2.2. Kinetička obrada rezultata DSC analize ANFO eksploziva	98
6.4.2.3. Kinetička obrada rezultata TGA analize ANFO eksploziva	101
7. NUMERIČKO MODELIRANJE NEIDEALNE DETONACIJE ANFO EKSPLOZIVA.....	104
7.1. JEDNADŽBE STANJA DETONACIJSKIH PRODUKATA I NEIZREAGIRANOG EKSPLOZIVA	108
7.2. TERMODINAMIČKE FUNKCIJE NEIZREAGIRANOG ANFO EKSPLOZIVA	110
7.3. MODEL RADIJALNE EKSPANZIJE DETONACIJSKIH PRODUKATA	111
7.4. MODELI BRZINE KEMIJSKIH REAKCIJA RAZGRADNJE EKSPLOZIVA U ZONI KEMIJSKIH REAKCIJA	112
7.4.1. Modeli brzine kemijskih reakcija ovisne o tlaku.....	113
7.4.1.1. Kalibriranje konstanti jednostupanjskog modela brzine reakcija ovisne o tlaku i analiza utjecaja modela na $D-1/R_0$ ovisnost	114
7.4.1.2. Kalibriranje dvostupanjskih modela brzine reakcija ovisne o tlaku i analiza utjecaja modela na $D-1/R_0$ ovisnost	118
7.4.2. Modeli brzine kemijskih reakcija ovisne o temperaturi.....	121
7.4.2.1. Kalibriranje konstanti modela brzine reakcija ovisne o temperaturi i analiza utjecaja modela na $D-1/R_0$ ovisnost	121
7.4.3. Analiza utjecaja modela brzine reakcija na detonacijske parametre	130
7.4.4. Validiranje modela brzine reakcija i usporedba s izračunom hidrodinamičkog modeliranja	136
7.5. STRUKTURA ZONE KEMIJSKIH REAKCIJA	144
8. ZAKLJUČAK	151
LITERATURA.....	156
POPIS SLIKA.....	163
POPIS TABLICA.....	167
PRILOZI	169
ŽIVOTOPIS AUTORICE S POPISOM OBJAVLJENIH RADOVA	174

1. Uvod

Detonacija je proces nadzvučnog slojevitog (od sloja do sloja) prostiranja kemijskih reakcija kroz eksploziv. Detonaciju „vidimo“ kao samoodrživi udarni val praćen uskom zonom kemijskih reakcija (tzv. detonacijski val) koji se prostire brzinom i do 10 km/s. Pritom u zoni kemijskih reakcija (koja je širine od nekoliko desetaka nanometara do nekoliko centimetara, ovisno o eksplozivu) tlak raste do nekoliko desetaka GPa i temperatura do 6000 K. Za razliku od sagorijevanja, kod kojeg se energija iz zone reakcija prenosi na neizreagirani sloj eksploziva uglavnom provođenjem topline, kod detonacije se energija prenosi udarnim valom, tj. gibanjem materijala (Baum, 1975; Fickett i Davis, 2000; Mader, 2007).

Postoje dvije generalno prihvaćene teorije detonacije bazirane na zakonima očuvanja mase, energije i količine gibanja i hidrodinamičkim modelima toka: Chapman–Jouguetova (CJ) teorija, koja pretpostavlja trenutno odvijanje kemijskih reakcija i zanemaruje postojanje zone kemijskih reakcija, i Zeldovich-von Neumann-Doeringova (ZND) teorija, koja uzima u obzir postojanje zone kemijskih reakcija konačne širine i vremena trajanja. Unaprjeđenje eksperimentalnih tehnika u posljednjih 30-ak godina, razumijevanje prijenosa energije i kinetike reakcija unutar zone kemijskih reakcija omogućilo je bolje razumijevanje detonacije i unapređivanje postojećih detonacijskih modela te razvoj modela koji mogu opisati ponašanje eksploziva koji se ne mogu zadovoljavajuće opisati CJ i ZND modelom (tzv. neidealni eksplozivi).

Tipičan primjer neidealnih eksploziva je ANFO (engl. *Ammonium Nitrate/Fuel Oil*), jedan od najšire korištenih gospodarskih eksploziva. Eksperimentalno određeni brzina i tlak detonacije takvih eksploziva znatno su niži od onih izračunatih primjenom CJ i ZND teorije. Uz to, brzina detonacije značajno ovisi o promjeru eksplozivnog naboja i postojanju obloge naboja, što nije slučaj kod idealnih eksploziva (Esen, 2004; Souers *i ostali*, 2004; Sharpe i Braithwaite, 2005; Minchinton, 2015). Glavni uzrok neidealnog ponašanja su relativno spore kemijske reakcije, odnosno dugo vrijeme trajanja reakcija u zoni kemijskih reakcija (reda veličine mikrosekundi, za razliku od nanosekundne skale kod idealnih eksploziva), što direktno rezultira širokom zonom kemijskih reakcija (nekoliko desetaka milimetara). S druge strane, duže trajanje reakcija omogućuje

značajniju radijalnu ekspanziju produkata i posljedično gubitak energije koja podupire aksijalno prostiranje udarnog vala. Upravo to uzajamno djelovanje brzine kemijskih reakcija i brzine radijalne ekspanzije je ključno za razumijevanje neidealne detonacije eksploziva. Sporije reakcije rezultiraju nizom karakteristika kao što su zakrivljena fronta udarnog vala, nelinearna ovisnost brzine detonacije o gustoći eksploziva, značajna ovisnost detonacijskih parametara o promjeru naboja i postojanju obloge, nepotpunim kemijskim reakcijama u trenutku postizanja soničnog uvjeta (tj. CJ točke) te većim kritičnim promjerom.

Kako bi se zadovoljavajuće opisala neidealna detonacija potreban je model neidealne detonacije koji se sastoji od teorije neidealne detonacije, jednadžbe stanja neizreagiranog eksploziva i detonacijskih produkata, te modela brzine kemijskih reakcija i modela brzine radijalne ekspanzije produkata. Mnogi istraživači bavili su se upravo razvojem takvih modela koji bi zadovoljavajuće i dovoljno precizno opisali ponašanje visoko neidealnih eksploziva kao što je ANFO. Neke od predloženih teorija neidealne detonacije su Wood-Kirkwoodova teorija stacionarnog blago divergentnog toka (Wood i Kirkwood, 1954), teorija blago divergentnog toka (Kirby i Leiper, 1985) koja je zapravo inačica Wood-Kirkwoodove teorije, teorija dinamike detonacijske fronte (Bdzil i Aslam, 2000), teorija ravnih strujnica (Braithwaite, Sharpe i Chitombo, 2010).

Međutim, unatoč dosadašnjim nastojanjima još uvijek nije razvijen općeprihvaćeni model neidealne detonacije koji zadovoljavajuće opisuje neidealno ponašanje gospodarskih eksploziva. Neke od karakteristika dosadašnjih modela su: veliko oslanjanje na empirijske podatke (koji su specifični za specifični tip eksploziva i mjerni postav), upotreba pojednostavljenih i nepotpunih jednadžbi stanja, prejednostavne ili prekomplikirane jednadžbe brzine kemijskih reakcija, te potpuni nedostatak pouzdanog modela utjecaja obloge naboja na detonacijske parametre.

Doktorski rad se temelji na eksperimentalnom istraživanju i numeričkom modeliranju neidealne detonacije ANFO eksploziva pomoću modela neidealne detonacije koji se temelji na Wood-Kirkwoodovoj teoriji blago divergentnog toka ugrađenoj u termokemijski računalni program EXPLO5.

Ciljevi rada su:

- eksperimentalno istraživanje ovisnosti brzine detonacije o promjeru eksplozivnog naboja,
- razvoj metode i eksperimentalno istraživanje ovisnosti radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala o promjeru eksplozivnog naboja,
- razvoj modela radijalne ekspanzije detonacijskih produkata i kalibriranje parametara modela temeljem eksperimentalno izmjerenog radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala,
- razvoj pouzdanog i teorijski utemeljenog modela brzine reakcija na temelju mjerenja radijusa zakrivljenosti i na temelju rezultata termičke analize, uzimajući obzir ovisnosti brzine reakcija i o tlaku i o temperaturi, te ugrađivanje u EXPLO5,
- numeričko modeliranje utjecaja modela brzine reakcija i modela radijalne ekspanzije na detonacijske parametre.

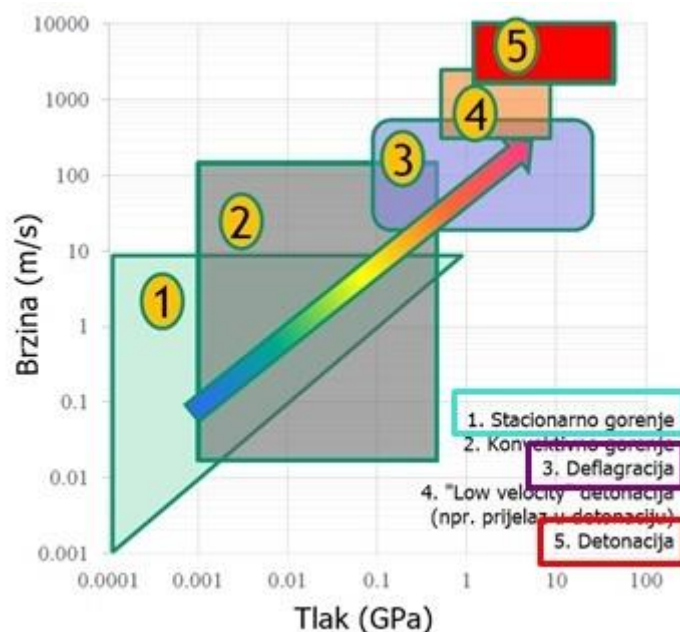
Pretpostavljeni krajnji rezultat i znanstveni doprinos rada je razvijanje modela neidealne detonacije koji će biti pouzdaniji, prediktivniji i koji će imati manju potrebu za empirijske parametre nego do sada postojeći modeli. Ti će se ciljevi postići implementiranjem poboljšanog modela brzine reakcija i modela radijalne ekspanzije produkata. Osim toga, istraživanje će doprinijeti boljem razumijevanju procesa neidealne detonacije ANFO eksploziva, poglavito razumijevanjem strukture detonacijske reakcijske zone.

2. Eksplozija i eksplozivi

U najširem smislu eksplozija se definira kao nagla ekspanzija tvari do volumena puno većeg od njenog početnog volumena (Johansson i Persson, 1970). Eksplozija se može definirati i kao proces vrlo brze fizičke ili kemijske pretvorbe sustava uz prijelaz potencijalne energije sustava u mehanički rad (Baum, 1975), odnosno kao proces brzog oslobođenja velike količine energije u ograničenom volumenu (Dremin, 1990). S obzirom na izvor energije koja uzrokuje eksplozivni proces (fizičke promjene, kemijske ili nuklearne reakcije), eksplozije se mogu podijeliti na fizičke, kemijske i nuklearne eksplozije. Doktorski rad bavi se kemijskim eksplozijama, odnosno eksplozijama uzorkovanim eksplozivnim kemijskim reakcijama.

Glavne karakteristike eksplozivnih kemijskih reakcija su: velika brzina odvijanja reakcija, oslobođenje toplinske energije (tj. egzotermnost kemijskih reakcija) i nastajanje plinovitih produkata (Johansson i Persson, 1970; Sućeska, 2001; Meyer, Köhler i Homburg, 2007). Za većinu eksplozivnih tvari, oslobođena toplinska energija iznosi od 3,5 kJ/g do 7,5 kJ/g, što je dovoljno za zagrijavanje nastalih produkata na 2000 K do 5000 K (Sućeska, 2001). Ono što eksplozivne tvari čini specifičnim izvorom energije je upravo visoka koncentracija energije po vremenu, odnosno snaga (reda veličine 1 GJ/s kg, odnosno 1 GW/kg) i brzina nastajanja plinovitih produkata (oko 100 litara u mikrosekundi).

Eksplozivne kemijske reakcije odvijaju se različitim mehanizmima prijenosa energije s reakcijskih produkata na neizreagirani dio eksploziva, stoga se razlikuju i u brzini odvijanja. Stacionarno gorenje i detonacija su dva stabilna oblika odvijanja kemijskih reakcija (Slika 1), dok su ostali proces nestabilni i imaju tendenciju prelaska u oblik koji karakterizira viša brzina (Baum, 1975). Deflagracija se energetski podržava prijenosom topline (kondukcijom, konvekcijom, zračenjem) s produkata na neizreagirani eksploziv, dok se kod detonacije energija prenosi udarnim valom, tj. gibanjem (Meyer, Köhler i Homburg, 2007).

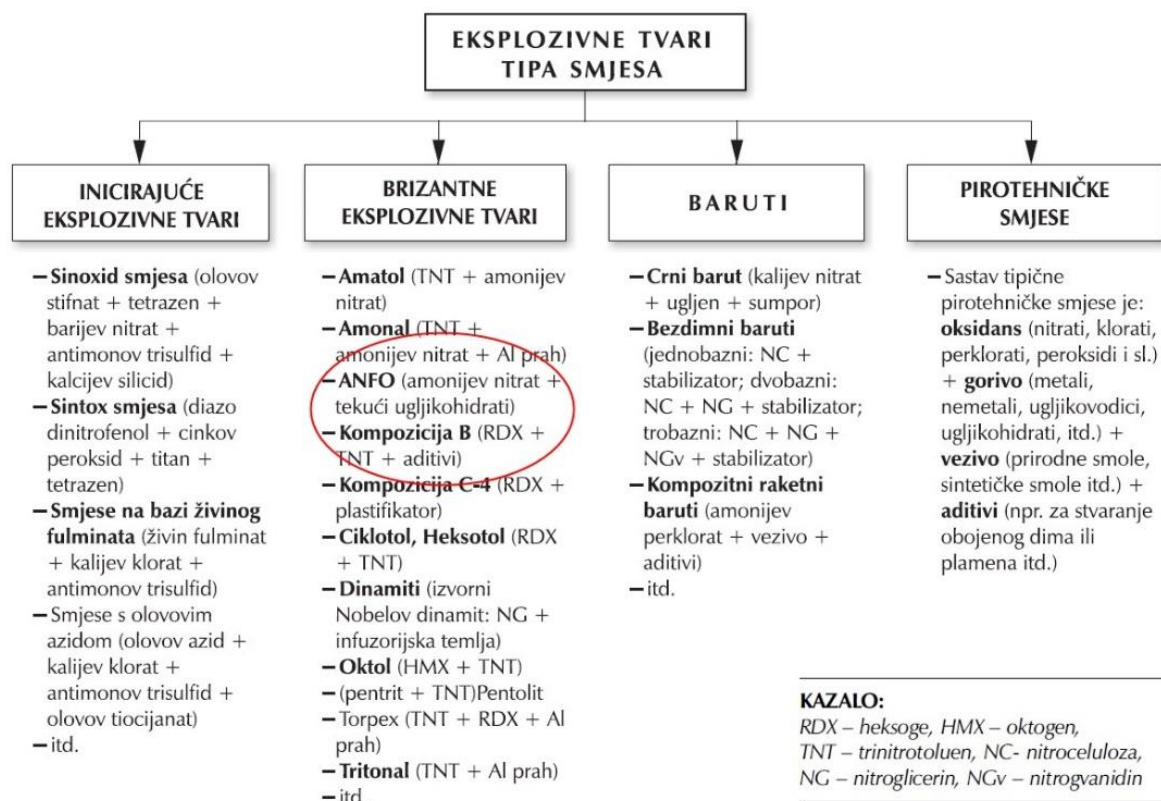


Slika 1. Tipovi eksplozivnih kemijskih reakcija (Baum, 1975)

Eksplodivi (eksplozivne tvari, energetski materijali) su tekuće, krute ili plinovite, jednokomponentne ili višekomponentne tvari sposobne eksplozivno reagirati pri djelovanju vanjskog inicirajućeg impulsa bez sudjelovanja vanjskih reaktanata (npr. atmosferskog kisika) u eksplozivnoj reakciji (Meyer, Köhler i Homburg, 2007). Eksplozivne reakcije mogu biti inicirane mehaničkim impulsom (trenje ili udarom), toplinom (iskra, otvoreni plamen) ili elektromagnetskim zračenjem (laser). Osjetljivost eksplozivnih tvari definira se kao sposobnost iniciranja kemijskih reakcija u eksplozivu (Meyer, Köhler i Homburg, 2007) i jedna je od njihovih najvažnijih karakteristika eksploziva.

U literaturi su eksplozivne tvari klasificirane na različite načine: prema kemijskom sastavu, fizičko-kemijskim i eksplozivnim svojstvima, načinu obavljanja rada na okolinu, namjeni itd. Podjela eksploziva po osjetljivosti i namjeni dijeli eksplozive na inicijalne, brizantne, rudarske i specijalne (Krsnik, 1989), dok druga podjela dijeli eksplozive na koristi podjelu na primarne, sekundarne i tercijarne eksplozive (Ester, 2005). Također postoji podjela eksploziva po namjeni na gospodarske, vojne i pirotehniku. Sućeska (2001) u svojoj knjizi pak koristi podjelu na primarne ili inicirajuće, sekundarne ili brizantne eksplozivne tvari, barute i pirotehničke smjese. Možda najjednostavnija podjela, sa stajališta kemijskog sastava, je podjela na jednokomponentne

(monomolekularne) eksplozivne tvari i eksplozivne smjese. Eksplozivne smjese mogu nastati na tri načina: miješanjem dvaju eksplozivnih tvari, miješanjem eksplozivne i neeksplozivne tvari ili miješanjem tvari koje pojedinačno nisu eksplozivne, ali u smjesi postaju eksplozivne. S obzirom da se doktorski rad bavi ANFO eksplozivom, dana je samo podjela eksplozivnih tvari tipa smjesa (Slika 2), iz koje je vidljivo da je ANFO eksploziv klasificiran kao brizantna eksplozivna tvar tipa smjesa.



Slika 2. Podjela eksplozivnih smjesa (Sućeska, 2001)

2.1. ANFO

ANFO (engl. *Ammonium Nitrate/Fuel Oil*) je jedan od najšire komercijalno korištenih gospodarskih eksploziva. Najčešći omjer komponenti je, zbog jednostavnosti miješanja, 94% poroznog granuliranog amonijevog nitrata, koji služi kao oksidans i upijajući materijal, i 6% mineralnog ulja (Cook, 1974; Meyer, Köhler i Homburg, 2007).

Primjena ANFO eksploziva je vrlo raširena u rudarstvu još od 50-ih godina 20. stoljeća zbog njegove niske cijene, jednostavne upotrebe, niski stupanj osjetljivosti na iniciranje i niže brzine detonacije u odnosu na neke druge eksplozive (Meyer, Köhler i Homburg, 2007). Prema nekim procjenama, ANFO se koristi kao glavni eksploziv za miniranje na oko 80% površinskih kopova u Republici Hrvatskoj (Dobrilović, Bohanek i Žganec, 2014).

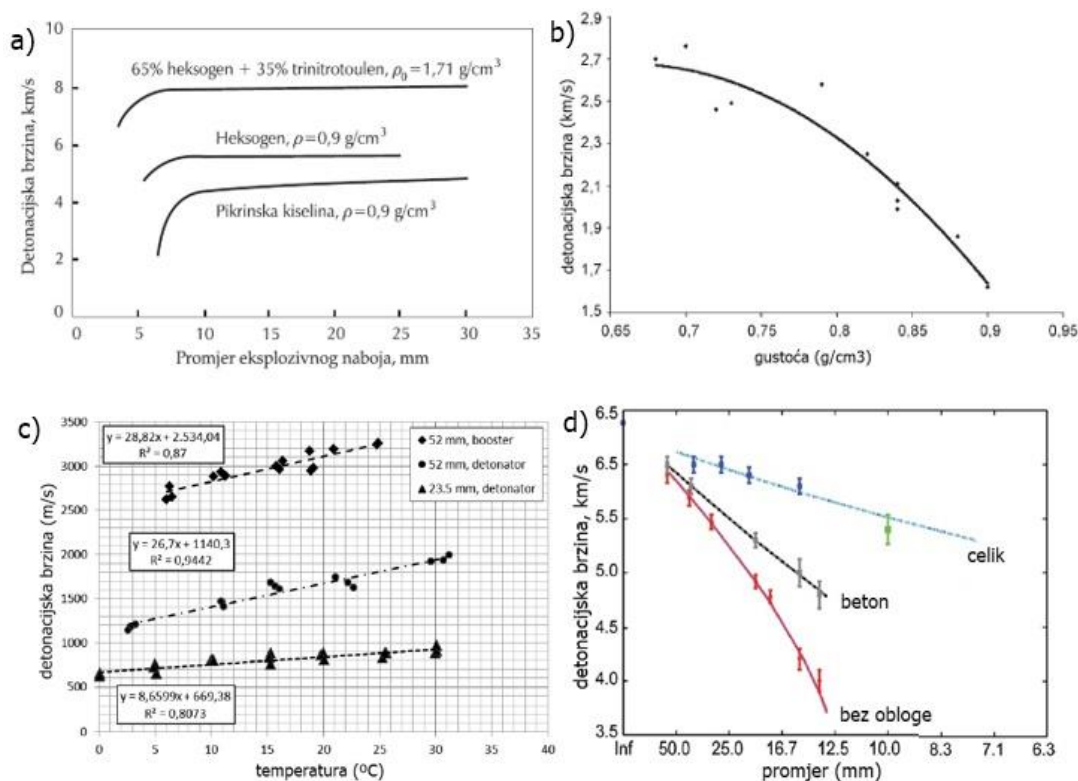
Uz dva osnovna sastojka ANFO eksploziva, u smjesu je moguće dodati i razne primjese u različitim koncentracijama, ovisno o željenom učinku (Trzciński i ostali, 2008; Chaturvedi i Dave, 2013). Tako se na primjer dodaju staklene mikro kuglice za povećanje osjetljivosti, aluminij za povećanje temperature reakcija, razne primjese kao što su ekspanzirani polistiren ili sijeno za smanjenje gustoće.

Jedna od glavnih prednosti ANFO eksploziva, s aspekta sigurnosti, je njegova smanjena osjetljivost na iniciranje, kao i mogućnost miješanja na mjestu korištenja, čime se povećava sigurnost pri transportu. Brzina detonacije ANFO eksploziva ovisi o brojnim čimbenicima i kreće se, prema literaturi, u rasponu od 2100 m/s do 4700 m/s bez obloge, a prosječna gustoća ANFO eksploziva u rasponu od 0,8 g/cm³ do 1,05 g/cm³ (Cook, 1974; Esen, 2004; Meyer i Homburg, 2007). Detonacijska svojstva ANFO eksploziva ovise o brojnim faktorima (Slika 3):

- promjer eksplozivnog naboja: s povećanjem promjera eksplozivnog naboja raste brzina detonacije (Esen; Clark; Catanach; Souers; Kirby)
- postojanje obloge i njezina svojstva: detonacijski parametri eksplozivnih naboja sa oblogom viši su od detonacijskih parametara eksplozivnih naboja bez obloge (Esen; Clark; Jackson; Souers)
- početna gustoća naboja: brzina detonacije raste s porastom gustoće eksploziva do neke maksimalne vrijednosti, nakon čega ponovno pada. Taj porast može se objasniti drugačijim mehanizmima iniciranja kemijskih

reakcija na fronti udarnog vala. Kod relativno malih gustoća, mehanizam iniciranja je prevladavajuće pomoću „vrućih točaka“, to jest putem adijabatske kompresije zračnih mjehurića. Kod većih gustoća, eksploziv se ponaša više kao homogena smjesa, pa je iniciranje kemijskih reakcija najviše posljedica skoka temperature uzrokovnog udarnom kompresijom. (Souers; Miyake; Sil`vestrov, Fickett). Nakon neke vrijednosti kritične gustoće, javlja se fenomen „mrtvog prešanja“ iznad kojeg stabilni detonacijski proces više nije moguć.

- veličina i poroznost čestica: s povećanjem poroznosti amonijevog nitrata, raste mogućnost apsorpcije mineralnog ulja, raste brzina detonacije i smanjuje se početna gustoća (Zygmunt, Buczkowski; Clark; Souers; Miyake)
- početna temperatura eksplozivnog naboja: porastom početne temperature eksplozivnog naboja, raste i brzina detonacije (Dobrilović; Bohanek)
- način iniciranja i masa inicirajućeg naboja: s porastom mase i brzine inicirajućeg punjenja, raste i brzina detonacije (Bohanek; Dobrilović; Žganec, Trzcinski)



Slika 3. Ovisnost detonacijskih svojstava: a) o promjeru eksplozivnog naboja (Johansson i Persson, 1970), b) o početnoj gustoći (Zygmunt i Buczkowski, 2007), c) o početnoj temperaturi i načinu iniciranja (Dobrilović, Bohanek i Žganec, 2014), d) o oblozi (Minchinton, 2015)

Inertne čestice ili onečišćenja unutar ANFO eksploziva, kao dio samog amonijevog nitrata ili mineralnog ulja, djeluju na smanjenje detonacijskih parametara. Ako je količina inertnih čestica ili onečišćenja u mješavini ANFO eksploziva prevelika, može doći do potpunog izostanka detonacije (Buczowski i Zygmunt, 2011).

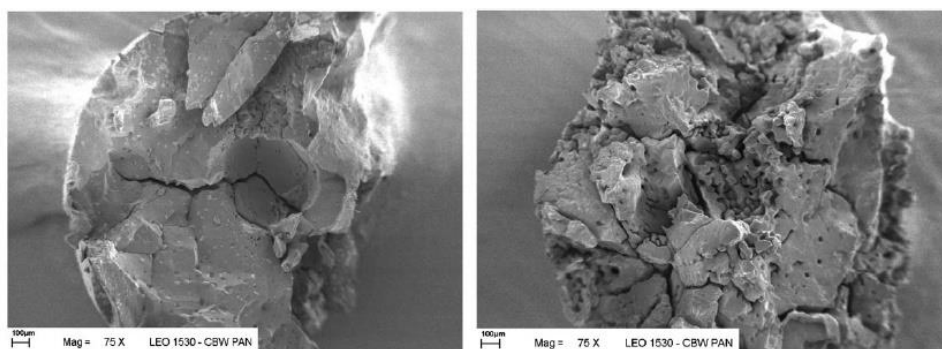
Detonacija ANFO eksploziva uključuje niz kemijskih reakcija u kojima dolazi do stvaranja konačnih detonacijskih produkata. U osnovi, kisik iz AN reagira s dugim alkalnim lancem gorive komponente, uz formiranje dušika N_2 (oko 30%), ugljikovog dioksida CO_2 (oko 20%) i vode H_2O (oko 50%) kao glavnih produkata. Ovisno o uvjetima odvijanja reakcije može doći do stvaranja stanovite količine ugljikovog monoksida i dušikovih oksida (Cook, 1974; Clark, 1987). Sastav detonacijskih produkata i vrijednosti detonacijskih parametara ANFO eksploziva u uvjetima idealne detonacije (beskonačno veliki promjer naboja ili apsolutno čvrsta obloga), gustoće $0,8 \text{ g/cm}^3$ mogu biti izračunati EXPLO5 termokemijskim kodom (Slika 4).

REZULTAT IZRAČUNA:			
Gustoća reaktanata:	0,8	g/cm ³	
Početni tlak:	0,1	MPa	
Bruto formula reaktanata:	C(0,361) H(4,442) N(1,928) O(2,892)		
Bilanca kisika:	-0,99398	%	
Energija formiranja (pri 298.15 K):	-4102,81	kJ/kg	
Entalpija formiranja (pri 298.15 K):	-4276,18	kJ/kg	
Relativna molarna masa:	82,08968		
Sastav reaktanata:			
ANFO (94% AN / 6% Fuel Oil)	100%		
Parametri u C-J točki:			
Detonacijski parametri		Sastav detonacijskih produkata:	
Detonacijska toplina =	-3961,13 kJ/kg	(po molu eksploziva)	(po kg eksploziva)
Detonacijska temperatura =	2966,996 K	H ₂ O	26,81472311 62,0915565 48,3075301
Detonacijski tlak =	5,045593 GPa	N ₂	0,963264048 11,73428982 27,1716518 32,8712666
Detonacijska brzina =	4776,999 m/s	CO ₂	0,325570136 3,966030231 9,18364811 17,4544984
Brzina čestica =	1320,257 m/s	CO	0,033756725 0,411217673 0,95220619 1,15182071
Brzina zvuka =	3456,742 m/s	H ₂	0,016922439 0,206145759 0,47734639 0,04155899
Gustoća produkata =	1,105549 g/cm ³	CH ₂ O ₂	0,001669718 0,02034017 0,04709923 0,09361563
Specifični volumen produkata =	0,904528 cm ³ /g	NO	0,000948057 0,011549035 0,02674268 0,03465404
Gamma =	2,618182		
Molovi plinovitih produkata =	3,545107 mol/mol EM		
Unutarnja energija produkata =	4832,705 kJ/kg		
Kompresijska energija =	871,5738 kJ/kg		
Entropija produkata =	8,640956 kJ/kg K		

Slika 4. Vrijednosti detonacijskih parametara idealne detonacije ANFO eksploziva izračunate pomoću EXPLO5 računalnog koda

2.2. Amonijev nitrat

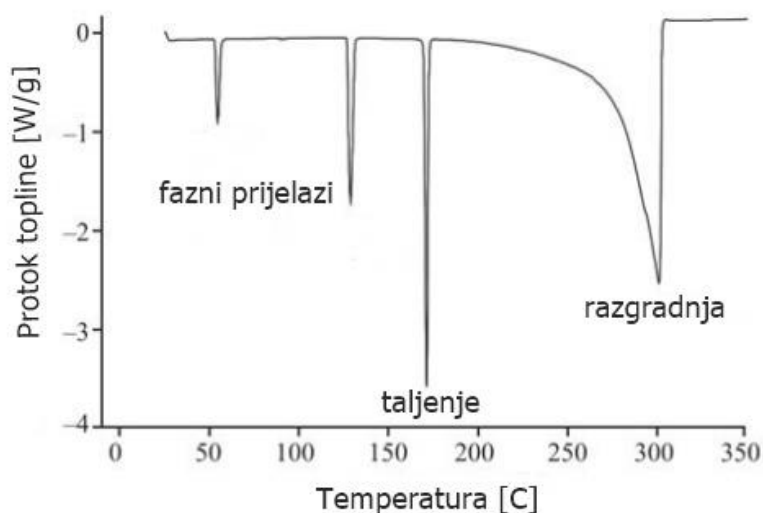
Amonijev nitrat (kratica: AN, kemijska formula: NH_4NO_3) je kristalna bezbojna sol lako topiva u vodi (Slika 5). Iako je higroskopan, ne stvara hidrate. Također je topiv u alkoholu, octenoj kiselini i dušičnoj kiselini (Sinditskii *i ostali*, 2005; Zapp *i ostali*, 2012). Jedan je od komercijalno najvažnijih spojeva u kemijskoj industriji i poljoprivredi, točnije u proizvodnji dušičnih gnojiva i eksploziva. U dušičnim gnojivima, amonijev nitrat izvor je amonijevog i nitratnog iona nužnog za biljke, dok je u industriji eksploziva nitratni ion izvor kisika i ima funkciju oksidansa. Upravo iz tog razloga, amonijev nitrat je jedan od glavnih sastojaka većine gospodarskih eksplozivnih smjesa, kao što su ANFO, Amatol (smjesa amonijevog nitrata i trinitrotoulena), HANFO (mješavina ANFO eksploziva i emulzijskog eksploziva), itd.



Slika 5. Granule amonijevog nitrata (Zygmunt i Buczkowski, 2007)

Amonijev nitrat karakterizira niz temperaturno ovisnih faznih prijelaza pri atmosferskom tlaku (Slika 6). Svaki od tih faznih prijelaza karakterizira sukcesivno sve veća sloboda gibanja NH_4^+ i NO_3^- iona (Sinditskii *i ostali*, 2005; Chaturvedi i Dave, 2013). Fazni prijelazi amonijevog nitrata su redom: kubična faza I $\rightarrow 170^\circ\text{C} - 125^\circ\text{C}$; tetragonska faza II $\rightarrow 125^\circ\text{C} - 84^\circ\text{C}$; rompska faza III $\rightarrow 84^\circ\text{C} - 32^\circ\text{C}$; rompska faza IV $\rightarrow 32^\circ\text{C} - -16^\circ\text{C}$; tetragonska faza V $\rightarrow$ ispod -16°C . Fazni prijelazi amonijevog nitrata imaju veliki utjecaj na njegovu praktičnu primjenu. Tako je, na primjer, uočeno da dolazi do stvaranja pukotina u granuliranom amonijevom nitratu pri faznom prijelazu IV (Zapp *i ostali*, 2012). Razlozi tome su najvjerojatnije udio vode, početna temperatura uzorka i udio nečistoća (Korošec, Kajič i Bukovec, 2007; Chaturvedi i Dave, 2013). Posljedica toga može biti povećana mogućnost apsorpcije mineralnog ulja pri izradi

eksplozivnih smjesa, što rezultira promjenom detonacijskih svojstava same smjese.



Slika 6. DSC termogram čistog amonijevog nitrata (Korošec, Kajič i Bukovec, 2007)

Osim toga, sam amonijev nitrat je higroskopan, što donekle ograničava njegovo korištenje i otežava skladištenje (Sinditskii i ostali, 2005; Chaturvedi i Dave, 2013). Taljenje čistog amonijevog nitrata na 169 °C, te njegova razgradnja oko 300 °C (Slika 6).

Čisti amonijev nitrat smatra se sigurnim zbog svoje stabilnosti na nižim temperaturama. Međutim, u procesu proizvodnje, transporta, upotrebe i skladištenja, amonijev nitrat se može onečistiti raznim anorganskim i organskim kiselinama i supstancama. Samozapaljenje amonijevog nitrata je moguće upravo kao posljedica katalitičkog djelovanja primjesa na raspad amonijevog nitrata (Cook, 1974).

Vrelište amonijevog nitrata je oko 210 °C pri 11 mmHg (1466 Pa), dok iznad 325 °C deflagrira (reakcija gorenja pri podzvučnoj brzini bez prisustva atmosferskog kisika). U oblozi, amonijev nitrat može eksplodirati kod temperatura između 260°C i 300°C (Chaturvedi i Dave, 2013). Gustoća kristalnog amonijevog nitrata bez praznina iznosi oko 1700 kg/m³, gustoća kristaličnog negranuliranog amonijevog nitrata oko 1300 kg/m³, dok je gustoća granuliranog amonijevog nitrata koji se koristi za proizvodnju eksplozivnih smjesa oko 800 kg/m³ (Cook, 1974). Smanjena gustoća posljedica je prisustva sferičnih mjehurića zraka unutar granula. Upravo je količina poroznosti glavna razlika između amonijevog nitrata

koji se koristi za proizvodnju eksplozivnih smjesa ili za poljoprivredu. Istodobno, mjehurići imaju ulogu senzibiliziranja ANFO eksploziva jer predstavljaju tzv. vruće točke (engl. *hot spots*) pri djelovanju udarnog vala (Cook, 1974). Vruće točke su lokalizirana područja povišene temperature iza udarne fronte, centri iniciranja kemijskih reakcija mjesta gdje adijabatsko komprimiranje uzrokuje lokalni rast temperature. Još jedna prednost veće poroznosti i manje gustoće granuliranog amonijevog nitrata za proizvodnju eksploziva je jednoliko upijanje mineralnog ulja pri miješanju ANFO eksploziva, čime se osiguravaju jednolika detonacijska svojstva. Maksimalna poroznost amonijevog nitrata iznosi otprilike oko 20%, a maksimalna mogućnost apsorpcije mineralnog ulja iznosi oko 15% mase (Miyake i ostali, 2007; Hurley, 2013), premda se u praksi najčešće koriste inačice amonijevog nitrata s 6% i 12% poroznosti.

2.3. Mineralno ulje

Uz amonijev nitrat, drugi sastojak ANFO eksploziva je mineralno ulje. Najčešće se koriste naftni derivati, dizel gorivo, plinska i mineralna ulja, ponekad čak i ugljena prašina. Glavna uloga mineralnog ulja je uravnoteženje bilance kisika u eksplozivnoj smjesi. U idealno stehiometrijski uravnoteženoj reakciji, ANFO se sastoji od 94,3% amonijevog nitrata i 5,7% mineralnog ulja po masi, što naravno ovisi o početnoj gustoći i početnim uvjetima. U praksi se uobičajeno dodaje 5%-6% mineralnog ulja. Premala količina mineralnog ulja rezultira smanjenjem performansi, dok prevelika količina mineralnog ulja rezultira povećanjem količine plinova nakon eksplozije (Cook, 1974; Meyer, Köhler i Homburg, 2007). Većina mineralnih ulja sastoji se od kompleksne mješavine alifatskih i aromatskih ugljikovodika. Alifatski alkani i cikloalkani čine oko 80 – 90 % mineralnog ulja, dok preostalih 10 – 20 % čine aromatski ugljikovodici, kao što je na primjer benzen.

Kok i Topa (2016) proučavali su termička svojstva više vrsta mineralnih ulja. Njihovi rezultati pokazuju da, kod termogravimetrijskih mjerenja, dolazi do isparavanja i raspada dizel ulja pri niskim temperaturama, a kod temperatura viših od 200 °C dolazi do potpunog gubitka mase.

2.4. Sigurnost ANFO eksploziva

Amonijev nitrat nije jako osjetljiv na vanjske inicirajuće impulse, no u određenim okolnostima može detonirati i odgovoran je za nekoliko eksplozija ogromnih razmjera. Primjer je eksplozije u Oppau u Njemačkoj (1921), eksplozija u Texas City, SAD (1947), eksplozija u tvornici gnojiva Port Neal, Iowa, SAD (1994), eksplozija u Ryongchon u Sjevernoj Koreji (2004) i West Fertilizer Company eksplozija u Texasu (2013) (https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_ammonium_nitrate_disasters). Opasnosti za okoliš odnose se na eutrofikaciju zatvorenih voda i zagađenja podzemnih i površinskih voda otapanjem nitrata i/ili plina.

U medijima se ANFO eksploziv često netočno izjednačava s takozvanim improviziranim eksplozivnim napravama (engl. *improvised explosive devices IEDs*), korištenim pri nekoliko terorističkih napada. IED u svrhu terorističkih napada najčešće su koristile terorističke grupe kao što su National Liberation Front of Corsica (FLNC), Irish Republican Army (IRA), Ulster Volunteer Force (UVF), Revolutionary Armed Forces of Colombia, ETA i Shining Path (<https://www.start.umd.edu/gtd/>). Zajedničko većini tih improviziranih eksplozivnih naprava je korištenje amonijevog nitrata koji se koristi za poljoprivredne svrhe. Takav amonijev nitrat je zbog veličine granula i manje poroznosti još manje osjetljiv i manje „djelotvoran“ od poroznijeg granuliranog oblika koji se koristi pri izradi eksplozivnih smjesa u rudarstvu i industriji. Zbog sumnje u korištenje amonijevog nitrata, amonijevog sulfata i amonijsko-kalcijskih gnojiva u terorističke svrhe, vlade Pakistana (2016) i Afganistana (2010) zabranile su nabavku i skladištenje većih količina tih sirovina. (*"Afghanistan bans chemical used to make bombs". The Guardian. AP Foreign. 22 January 2010. Retrieved 3 March 2019*)

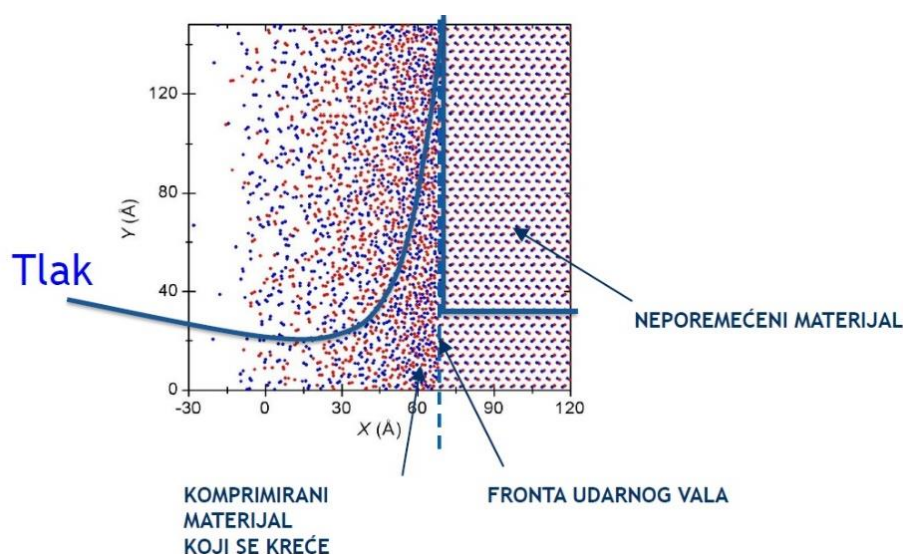
3. Detonacija

Detonacija je kompleksni proces koji su se bavili brojni znanstvenici, pa samim time postoji i više načina formuliranja definicije detonacijskog procesa. Prema Baum (1975), detonacija se definira kao proces prostiranja eksplozivnih kemijskih reakcija kroz eksploziv nadzvučnom brzinom, te ju „vidimo“ kao udarni val koji se prostire kroz eksploziv, a koji prati uska zona kemijskih reakcija. Pri detonaciji se energija nužna za iniciranje kemijskih reakcija u neizreagiranom sloju eksploziva prenosi udarnim valom gibanjem. Prema Mader (2007), detonacija je fenomen reaktivnog vala čija je propagacija kontrolirana udarnim valom. Taj udarni val, prema (Johansson i Persson, 1970), je nadzvučni tlačni val u kojem dolazi do naglog skoka termodinamičkih stanja materijala i pretvorbe reaktanata u produkte uz oslobađanje energije. Prema Jackson (2016), detonacija je proces u kojem adijabatska udarna kompresija daje potrebnu aktivacijsku energiju za pretvorbu metastabilnih reaktanata u produkte niže potencijalne energije. Kako bi detonacija bila samoodrživa, udarna kompresija je potpomognuta dijelom oslobođene kemijske energije. Zajedničko u svim tim, kao i mnogim drugim, definicijama detonacijskog procesa je nadzvučno kretanje udarnog vala, koji adijabatskom kompresijom izaziva nagli skok tlaka, gustoće i temperature, praćen zonom kemijskih reakcija čija oslobođena energije djelomično podržava propagiranje udarnog vala. Iniciranje detonacije i prostiranje udarnog vala je hidrodinamički problem nadopunjen kemijskom kinetikom. Čvrstoća eksplozivnog materijala je zanemariva u odnosu na tlak udarnog vala, zbog čega se materijal ponaša kao neviskozni fluid.

Veliki doprinos otkrivanju fenomena detonacije dali su Bertholet, Wielle, Mallar i Le Shatalier pod kraj 19. stoljeća (Baum, 1975; Fickett i Davis, 2000; Sućeska, 2001). Pionirski radovi vezani uz razvoj hidrodinamičke teorije detonacije su radovi Chapmana, Jougeta i Cruissar (1899., 1905., 1907. godine). Tokom 20. stoljeća važan doprinos razvoju teorije detonacije dali su Miheljsen, Cruissar, Landau, Zeljdovich, Stanjukovich, Newmann, Doering, Dremine i mnogi drugi (Fickett i Davis, 2000).

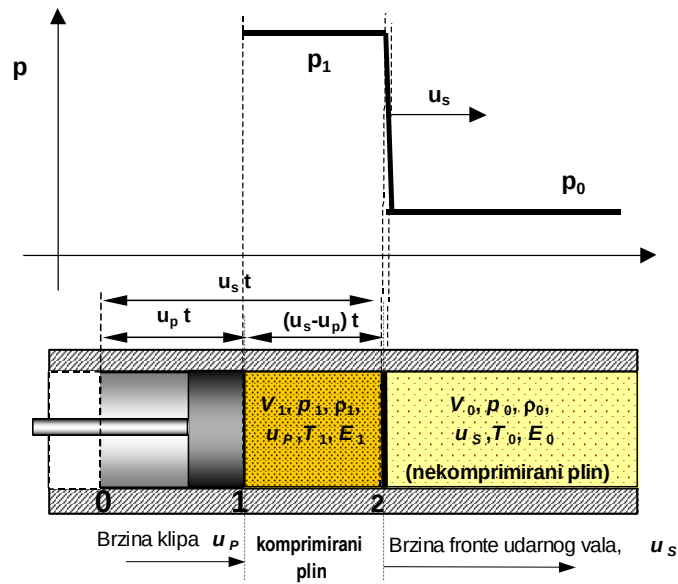
3.1. Rankin-Hugoniot jednadžbe skoka u udarnom valu

Slabiji poremećaj materijala, izazvanim npr. blagim udarnim djelovanjem, kretat će se kroz materijal brzinom zvuka. U slučaju intenzivnijeg poremećaja, brzina kretanja poremećaja sastojat će se od lokalne brzine zvuka u materijalu i lokalne brzine čestica materijala u smjeru kretanja poremećaja. Objekti koji se kreću iznimno velikom brzinom (reda veličine km/s) u materijalu će stvoriti vrlo intenzivni tlačni val, tzv. udarni val. Udarni val karakteriziran je vrlo visokim tlakom na fronti vala (reda veličine u GPa) i nadzvučnom brzinom prostiranja kroz materijal. Udarni val uzrokuje kretanje čestica materijala, smanjenje volumena, te porast tlaka i temperature u uskoj zoni materijala, neposredno uz frontu vala (Slika 7).



Slika 7. Prikaz udarnog vala (prema Sućeska, neobjavljeni rad)

Na temelju neravnotežne molekulske dinamike izračunato je da je širina fronte udarnog vala u tekućim i čvrstim tvarima 1 nm – 1,5 nm, a njeno trajanje oko 10^{-13} s (Dremin, 1990). Stoga je, s matematičkog stajališta, udarni val definiran kao područje diskontinuiteta (skoka) parametara stanja sredine za koji vrijede termodinamički i hidrodinamički zakoni.



Slika 8. Parametri stanja sredine u udarnoj cijevi ispred i iza fronte udarnog vala (Baum, 1975)

Stanje i gibanje tvari u udarnom valu opisuje se tzv. Rankine-Hugoniot jednadžbama koje se temelje na zakonima očuvanja mase, količine gibanja i energije (Baum, 1975; Mader, 2007). Na temelju parametara stanja ispred i iza udarne fronte u udarnoj cijevi, koja se uobičajeno koristi za eksperimentalno i teorijsko proučavanje udarnih valova (Slika 8), i jednadžbi očuvanja mase, količine gibanja i energije, moguće je izvesti sljedeće jednadžbe, tzv. Rankine-Hugoniot jednadžbe skoka:

$$\rho_0 u_s = \rho (u_s - u_p) \quad (1)$$

$$p - p_0 = \rho_0 u_s u_p \quad (2)$$

$$E - E_0 = \frac{1}{2} (p + p_0)(V_0 - V) \quad (3)$$

gdje je

u_s – brzina udarne fronte (engl. *shock velocity*) [m/s],

u_p – brzina čestica (engl. *particle velocity*) [m/s],

ρ – gustoća [g/cm³],

p – tlak [GPa],

E – unutarnja energija [kJ/kg],

V – specifični volumen [cm³/g].

Temeljem zakona očuvanja izvedene su tri jednačbe ((1)(2)(3)) u kojima ima pet nepoznanica, redom tlak (p), gustoća (ρ), unutarnja energija (E), brzina udarne fronte (u_s) i brzina čestica (u_p). Za rješavanje sustava jednačbi nužno je uvesti još dvije jednačbe:

$$u_s = f(u_p) \quad (4)$$

$$u_s = \text{konstantna} \quad (5)$$

Jednačba (4) opisuje vezu između brzine udarnog vala i brzine čestica za određeni materijal. Brzina udarnog vala (jednačba (5)) se određuje eksperimentalno za dani materijal te je konstantna za dani materijal u sustavu jednačbi.

Kombiniranjem Rankine-Hugoniotovih jednačbi mogu se uspostaviti odnosi između najvažnijih parametara udarnog vala. Primjera radi, brzina čestica u_p (6), brzina udarnog vala u_s (7), te jednačba Rayleighovog pravca (8) u ovisnosti o p i V imat će oblik (Baum, 1975; Fickett i Davis, 2000; Mader, 2007):

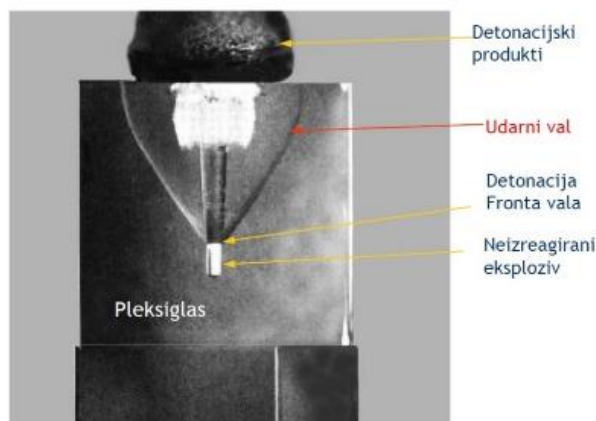
$$u_p = \sqrt{(p - p_0)(V_0 - V)} \quad (6)$$

$$u_s = V_0 \sqrt{\frac{p - p_0}{V_0 - V}} \quad (7)$$

$$p - p_0 = \rho_0^2 u_s^2 (V_0 - V) \quad (8)$$

3.2. Detonacijske teorije

Dok u inertnim materijalima udarni val može inducirati fazne prijelaze, u eksplozivnim materijalima može inicirati kemijske reakcije. Prostirući se kroz eksplozivni materijal, udarni val svojim udarnim djelovanjem komprimira i adijabatski zagrijava uski sloj eksploziva do temperatura od 1000 K do 3000 K, što rezultira gotovo trenutnim iniciranjem kemijskih reakcija u komprimiranom sloju, neposredno iza fronte udarnog vala. Kod brzantnih eksploziva brzina odvijanja kemijskih reakcija u komprimiranom sloju je tako velika da se reakcije završe prije nego što dođe do značajnog širenja detonacijskih produkata (unutar nekoliko desetaka nanosekundi). Kao posljedica toga, gustoća nastalih plinovitih produkata je za oko 30% veća od gustoće samog eksploziva. Visoka gustoća i temperatura nastalih produkata rezultira vrlo visokim tlakom produkata, reda veličine nekoliko desetaka GPa (Baum, 1975; Fickett i Davis, 2000; Sućeska, 2001; Mader, 2007). Nagli skok tlaka izaziva stvaranje tlačnog udarnog vala u okolnom mediju (Slika 9), koji s udaljenošću od središta detonacije slabi i u konačnici prelazi u zvučni val.

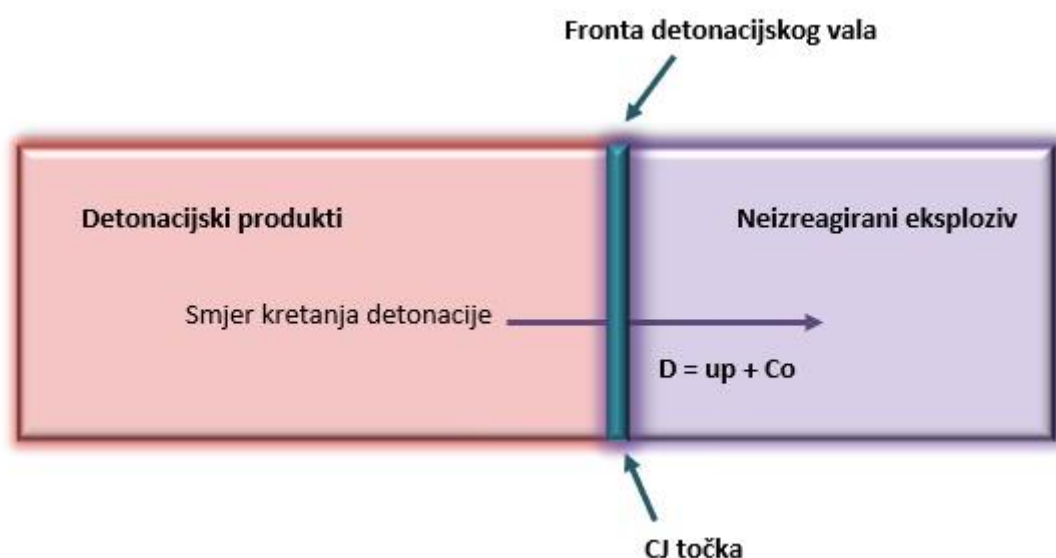


Slika 9. Prikaz prostiranja detonacije stvaranja tlačnog udarnog vala u okolnom mediju (detonacija pentrita u šupljini bloku od pleksiglasa (Sućeska, neobjavljeni rad))

Udarni val zajedno sa zonom kemijskih reakcija čini tzv. detonacijski val, a ovakav oblik odvijanja eksplozivnih kemijskih reakcija naziva se detonacija. Brzina detonacije je uvijek veća od brzine zvuka u danom eksplozivu i kreće se okvirno od 1500 m/s do 10000 m/s za poznate eksplozive, ovisno o gustoći eksploziva.

3.3. Chapman – Jougetova (CJ) detonacijska teorija

Temelje hidrodinamičke teorije detonacije postavili su Chapman (1899) i Jouget (1905). Njihov pristup temelji se na primjeni jednadžbi očuvanja mase, energije i količine gibanja na jednodimenzionalno prostiranje detonacijskog vala, uz zanemarivanje zone kemijskih reakcija. Zanemarivanje zone kemijskih reakcija temelji se na činjenici da je širina zone reakcija (nekoliko stotina mikrometara) zanemariva u odnosu na veličinu eksplozivnog naboja (tipično nekoliko stotina milimetara). Chapman-Jougetov model detonacije (tzv. CJ model) pretpostavlja da se reakcije odvijaju trenutno, termodinamičko ravnotežno stanje produkata se dostiže trenutno (Slika 10), te je brzina detonacije (D) jednaka zbroju brzine čestica (u_p) i lokalne brzine zvuka (C_o). Točka u kojoj su sve reakcije završene, tj. sav energetski materijal je prešao iz reaktanata u produkte, naziva se konačno stanje ili CJ točka (Sućeska, 2001; Mader, 2007).

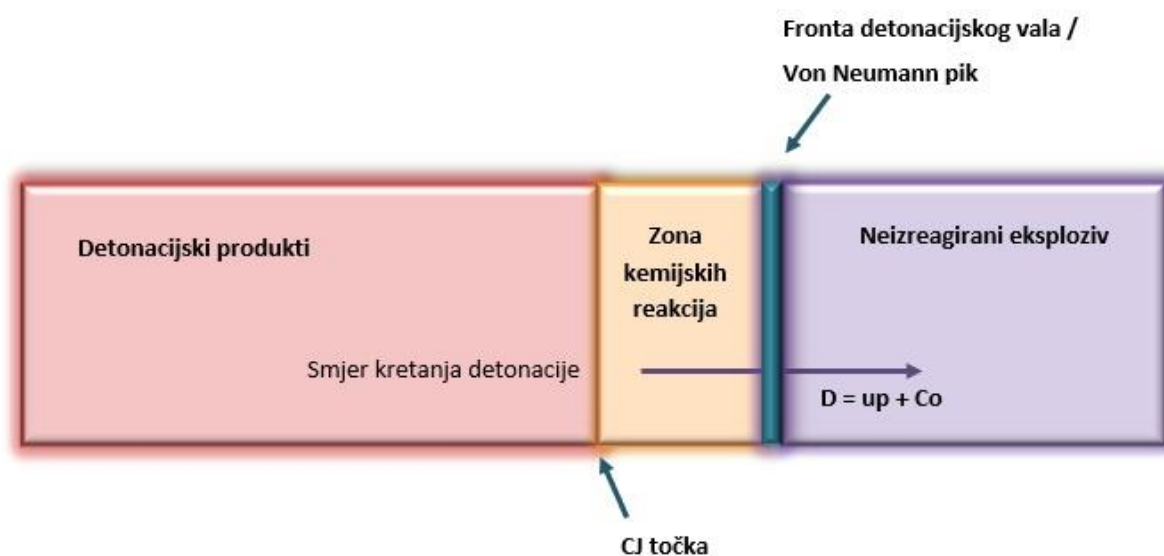


Slika 10. Pojednostavljeni prikaz CJ detonacijskog modela

3.4. Zeldovich – Von Neumann – Doeringova (ZND) teorija detonacije

S kemijskog i fizikalnog stajališta, jedan od najvećih nedostataka CJ teorije je zanemarivanje zone kemijske reakcije. Zeldovich (1940), Von Neumann (1942) i Doering (1943), neovisno jedan o drugom, razvili su tzv. ZND teoriju detonacije koja uzima u obzir postojanje zone kemijskih reakcija konačnih dimenzija. Sa stajalište zakona očuvanja i CJ teorija i ZND teorija su identične, no prednost ZND teorije je u tome što uključuje i kinetiku kemijskih reakcija u zoni reakcija (Sućeska, 2001; Mader, 2007).

ZND teorija modelira detonacijski val kao jednodimenzionalni udarni val praćen zonom kemijskih reakcija. Pojednostavljeni prikaz ZND teorije (Slika 11) sastoji se od fronte udarnog vala, von Neumannovog pika, stabilne zone kemijskih reakcija, konačnog stanja detonacijskih produkata (ili CJ stanja) i Taylorovog ekspanzijskog vala.



Slika 11. Pojednostavljeni prikaz ZND detonacijskog modela

Neizreagirani eksploziv razdvojen je od zone kemijskih reakcija frontom udarnog vala. Za razliku od CJ teorije po kojoj se reakcije odvijaju na fronti udarnog vala, prema ZND teoriji udarni val prvo komprimira materijal do von Neumannovog stanja, u kojem se kemijske reakcije iniciraju, ali se ne odvijaju. Kao i prema CJ teoriji, reakcije se završavaju u CJ točki, gdje je uspostavljena kemijska ravnoteža. Fronta udarnog vala i zona kemijskih reakcija zajedno čine

detonacijski val (Dremin, 1990; Cooper, 1996; Fickett i Davis, 2000; Mader, 2007). U usporedbi s udarnim valom, koji se sastoji se od skoka parametara stanja (ρ , p , T , E , itd.) kroz medij i kretanja samog fluida, detonacijski val ima složeniju strukturu – sastoji se od kretanja udarnog vala, zone kemijskih reakcija i produkata detonacije.

Za opisivanje stabilne detonacije ZND modelom dovoljno je razmatrati polaznu eksplozivnu tvar i konačne detonacijske produkte. Zonu kemijskih reakcija nije nužno razmatrati (energetski pristup – polazno i konačno stanje). Za opisivanje detonacije vrijede isti zakoni očuvanja kao i u slučaju udarnih valova, pri čemu je jedina razlika u jednadžbi izračunavanja energije gdje je potrebno dodati i toplinsku energiju oslobođenu tijekom kemijskih reakcija (Q_d). Temeljem toga jednadžbe očuvanja prema ZND modelu imat će oblik:

$$\rho_0 D = \rho (D - u_p) \quad (9)$$

$$p_{CJ} - p_0 = \rho_0 D u_p \quad (10)$$

$$E_{CJ} - E_0 = \frac{1}{2} (p_{CJ} + p_0)(V_0 - V_{CJ}) + Q_d \quad (11)$$

gdje je

D – brzina detonacije [m/s],

Q_d – toplina detonacije [kJ/kg].

Važno je napomenuti da je stanje u bilo kojoj točki unutar reakcijske zone povezano sa stanjem neizreagiranog materijala istim zakonima održavanja koji su primijenjeni pri udarnom skoku (Fickett i Davis, 2000). Temeljem toga, jednadžba očuvanja energije (jednadžba (3), poznata i kao jednadžba Hugoniotove ili udarne adijabate), za bilo stupanj pretvorbe eksploziva u produkte (λ), može se napisati u obliku (Fickett i Davis, 2000):

$$E_{(p,V,\lambda)} - E_{(p,V,\lambda=0)} = \frac{1}{2} (p + p_0)(V_0 - V) + Q_{d(\lambda)} \quad (12)$$

gdje je λ stupanj pretvorbe eksploziva ili konverzija. U CJ točki je $\lambda=1$ (potpuno izreagirani eksploziv, produkti), u početnom stanju je $\lambda=0$ (neizreagirani eksploziv), dok je za sva druga stanja $0 < \lambda < 1$.

Prema CJ i ZND teoriji, brzina detonacije je najmanja moguća brzina na udarnoj adijabati produkata (Fickett i Davis, 2000):

$$D_{min} = D_{CJ} = V_0 \sqrt{\frac{p_{CJ} - p_0}{V_0 - V_{CJ}}} \quad (13)$$

za koju, u CJ točki, važi uvjet da je brzina toka materijala ($D - u_p$) jednaka lokalnoj brzini zvuka (C) u detonacijskim produktima (tzv. sonični uvjet) :

$$D - u_p = C \quad (14)$$

Kombiniranjem jednadžbi mogu se uspostaviti odnosi između brzine čestica u_p (6) i jednadžbe Rayleighove linije (8) u funkciji p i V :

$$u_p = \sqrt{(p - p_0)(V_0 - V)} \quad (15)$$

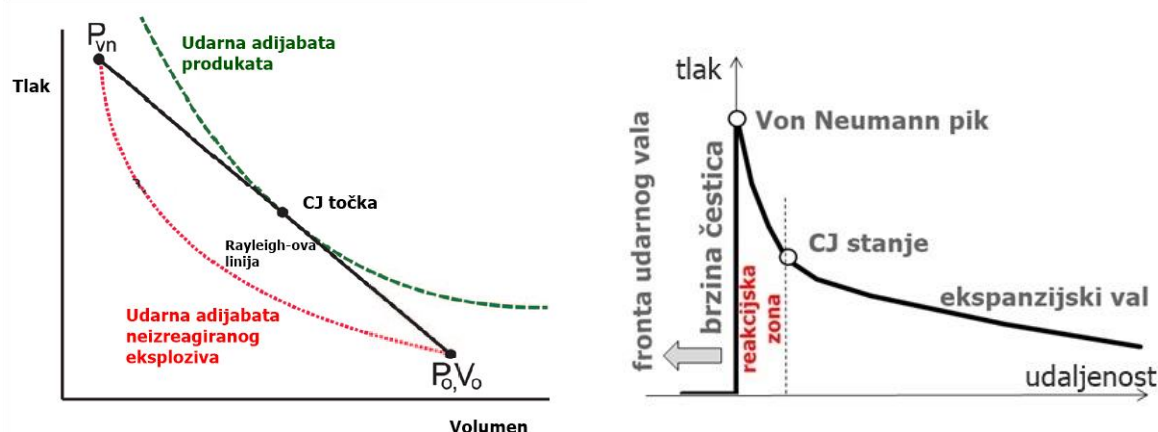
$$p - p_0 = \rho_0^2 D^2 (V_0 - V) \quad (16)$$

3.4.1. Prikaz ZND teorije detonacije u p - V i p - x koordinatnom sustavu

Najčešći način prikaza fizičkog modela detonacije je pomoću p - V dijagrama (Slika 12 lijevo). Pod djelovanjem udarnog vala, uski sloj eksploziva se komprimira s početnog specifičnog volumena V_0 do volumena V_1 , u skladu s udarnom (Hugoniotovom) adijabatom za dani eksploziv. Hugoniotova adijabata je krivulja koja opisuje p - V odnos i predstavlja skup točaka svih mogućih stanja u kojima materijal može postojati, a ne put komprimiranja materijala. Posljedica udarne kompresije je porast tlaka od stanja p_0 do stanja p_1 , što zauzvrat ima za posljedicu porast temperature komprimiranog sloja eksploziva i iniciranje kemijske reakcije. Po završetku kemijskih reakcija, volumen i tlak reakcijskih produkata imaju vrijednosti p_2 i V_2 (CJ točka). Krivulja na p - V dijagramu koja spaja početno i konačno stanje na Hugoniotovoj krivulji (V_0, p_0), (V_1, p_1), (V_2, p_2) naziva se Rayleighova linija (Mader, 2007). Nagib Rayleighove linije određuje brzinu detonacije za određeni eksploziv:

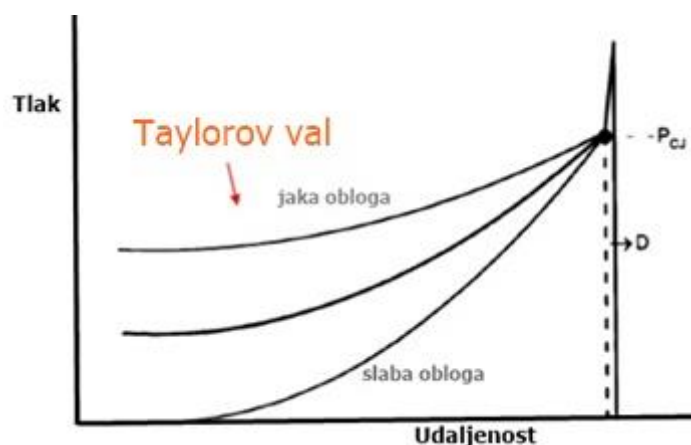
$$D = -\sqrt{nagib} * V_0 \quad (17)$$

Prema CJ teoriji, u CJ točki Rayleighovu linija tangira Hugoniotova udarna adijabata produkata na p - V dijagramu. Drugim riječima, u CJ točki nagib udarne adijabate produkata i Rayleighove linije je isti. Nakon CJ stanja, produkti se šire izentropijski u okolinu prema Taylorovom/ekspanzijskom valu (Mader, 2007).



Slika 12. Fizički prikazi detonacije kao p - V dijagram (lijevo) i p - x dijagram (desno)

Drugi vrlo česti način prikazivanja detonacijskog procesa je p - x dijagram (Slika 12 desno), koji prikazuje ovisnost tlaka o udaljenosti od fronte udarnog vala. Von Neumann pik, koji dogovara ($p_1 V_1$) stanju na p - V dijagramu, predstavlja udarno stanje koje inicira reakcije, nakon kojeg slijedi nagli pad tlaka u uskoj zoni do CJ točke. Nakon CJ točke prostire se ekspanzijski ili Taylorov val po kojem detonacijski produkti ekspandiraju u okolinu. Iznos tlaka Taylorovog vala, to jest način širenja produkata nakon CJ točke, ovisi snažno o postojanju i vrsti obloge (Slika 13).



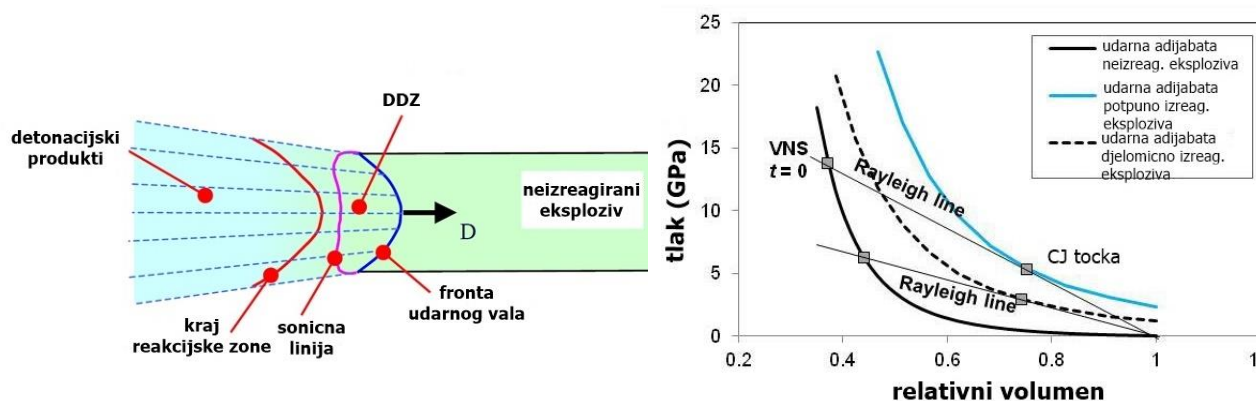
Slika 13. Standardni p - x dijagrama za različite obloge (Sućeska, 2018)

4. Neidealna detonacija

ZND i CJ teorija detonacije su općenito prihvaćene teorije i mogu uspješno opisati ponašanje brizantnih vojnih eksploziva koje su karakterizirani vrlo uskom zonom kemijskih reakcija. CJ teorija je uspješno implementirana u termokemijske računalne programe (EXPLO5, Cheetah, TDS i drugi) koji omogućuju predviđanje detonacijskih parametara eksploziva na temelju kemijske formule, toplina formiranja produkata i gustoće eksploziva. Uobičajeno je eksplozive koji se ponašaju u skladu s CJ teorijom nazivati „idealnim eksplozivima“, dok se eksplozivi koji značajno odstupaju od CJ teorije nazivaju „neidealnim“. Prema Mader (2007) neidealni su oni eksplozivi čiji se izračunati tlak detonacije razlikuje od eksperimentalnog za više od 50 kilobara i brzina detonacije za više od 500 m/s.

Ponašanje neidealnih komercijalnih eksploziva ne može se točno opisati primjenom CJ teorije (Fried, Howard i Souers, 1998; Sućeska, 2018). Brzine i tlak detonacije komercijalnih eksploziva izračunati teorijski primjenom CJ teorije su znatno viši od onih dobivenih eksperimentalnim mjerenjem (u nekim slučajevima izračunata i izmjerena brzina detonacije se razlikuje i preko 2500 m/s). Uz to, brzina detonacije neidealnih eksploziva je funkcija promjera naboja eksploziva i postojanja i svojstava obloge (Esen, 2004). Glavni uzrok neidealnog ponašanja gospodarskih eksploziva je relativno dugo vrijeme reakcija u zoni kemijskih reakcija (reda veličine mikrosekundi) u usporedbi s vremenom reakcija kod idealnih eksploziva od svega nekoliko desetaka nanosekundi. To je bitno odstupanje od temeljne pretpostavke CJ teorije da su reakcije trenutne. Posljedice sporijih reakcija u slučaju neidealne detonacije su: zakrivljena fronta detonacijskog vala zbog značajne radijalne ekspanzije produkata u zoni reakcija, nelinearna ovisnost brzine detonacije o početnoj gustoći, ovisnost detonacijskih parametara o promjeru naboja i obloge, veliki kritični promjer i nedovršene kemijske reakcije u CJ točki.

Kod detonacije cilindričnog eksplozivnog naboja konačnog promjera dolazi do gubitaka dijela energije zbog divergentnog toka u odnosu na centralnu os (Slika 14). Gubitak aksijalno usmjerene količine gibanja detonacijskih produkata rezultata sporijim prostiranjem detonacije u odnosu na idealno čvrstu oblogu ili beskonačno veliki promjera naboja (Esen, 2004; Mader, 2007).



Slika 14. Prikaz neidealne detonacije (Peugeot i Sharp, 2002) (lijevo) i udarne adijabate parcijalno reagiranog eksploziva (Sućeska, 2018) (desno)

Manja brzina detonacije rezultira daljnjim smanjenjem temperature i tlaka iza udarne fronte, što rezultira smanjenjem brzine reakcija. Zbog divergentnog toka tzv. sonična površina (površina kod koje je lokalna brzina zvuka jednaka razlici brzine detonacije i brzine čestica; $D - u_p = C$) postiže se unutar reakcijske zone, prije nego su reakcije u potpunosti završene. Zbog činjenice da u trenutku dostizanja sonične točke dio eksploziva ostaje neizreagiran, smanjuje se iznos energije koji ostaje na raspolaganju za daljnje aksijalno prostiranje detonacije. Dio reakcijske zone koji energetski podržava aksijalno prostiranje detonacije (engl. *detonation driving zone*, DDZ) predstavlja zonu između zakrivljene fronte udarnog vala i sonične linije gdje kemijske reakcije nisu u potpunosti završene (Sućeska, 2018). Iza sonične linije kemijske reakcije se i dalje odvijaju, ali energija oslobođena u ovoj zoni ne može pridonijeti udarnoj fronti (jer je tok nadzvučni), ali značajno utječe na radni učinak eksploziva. Tok materijala ($D - u_p$) unutar DDZ, tj. jest ispred sonične linije, je podzvučni ($D - u_p < C$), tako da tlačni valovi i valovi razrjeđenja koji se prostiru lokalnom brzinom zvuka, pridonose napredovanju udarne fronte. S druge strane, tok iza sonične linije je nadzvučan ($D - u_p > C$) tako da perturbacije nikad ne mogu doći do DDZ.

Osim toga, divergentni toka produkata utječe na zakrivljenost udarne fronte detonacijskog vala. Smanjenjem promjera naboja zakrivljenost se povećava. Kod dovoljno malog promjera radijalni gubitci količine gibanja (i energije) su tako veliki da detonacija nije moguća (tzv. kritični promjer) (Higgins, 2012). S druge strane, kod beskonačno velikog promjera naboja, zakrivljenost je mala do zanemariva i brzina detonacije se približava „idealnoj“.

Zbog iznimne praktične i teorijske važnosti, neidealna detonacija gospodarskih eksploziva predmet je brojnih istraživanja. Neke od istraživačkih grupa i autora, koje su dale značajan doprinos razvoju područja neidealne detonacije su:

- Istraživačka grupa iz Los Alamos National Laboratory, SAD (Aslam i Stewart, 1999; Bdzil i Aslam, 2000; Bdzil *i ostali*, 2002; Catanach i Hill, 2002; Short *i ostali*, 2009, 2010) dala je doprinos u području numeričkog modeliranja i eksperimentalnog istraživanja neidealne detonacije. Njihovi eksperimenti temelje se na mjerenju ovisnosti brzine detonacije i zakrivljenosti fronte udarnog vala o promjeru naboja ANFO i emulzijskih eksploziva, u cilju određivanja veze između brzine detonacije i zakrivljenosti udarne fronte. Ta ovisnost iskorištena je za kalibriranje detonacijskog modela koji je ova grupa razvila (tzv. DSD model).
- Istraživačka grupa iz Sveučilišta u Cambridgeu (Sharpe i Braithwaite, 2005; Schoch i Nikiforakis, 2015) bavi se različitim pristupima u numeričkom modeliranju neidealne detonacije (kvazi-jednodimenzionalna teorija, višedimenzijsko modeliranje, teorija ravnih strujnica, itd.).
- Istraživačka grupa iz Lawrence Livermore National Laboratory, SAD (Fried *i ostali*, 1997; Fried, Howard i Souers, 1998; Howard, Fried i Souers, 1998) ugradila je kemijsku kinetiku u termokemijski kod Cheetah (i njegove inačice), s ciljem modeliranja neidealnog ponašanja vojnih eksploziva. Ta je grupa publicirala iscrpni literaturni pregled (Souers, 1998) eksperimentalnih podataka brzina detonacije i radijusa zakrivljenosti fronte udarnog vala brojnih heterogenih eksploziva, uključujući i gospodarske eksplozive na bazi amonijevog nitrata.

4.1. Teorije neidealne detonacije

Za opisivanje neidealne detonacije eksploziva mora se uzeti u obzir brzina reakcija u zoni kemijskih reakcija i radijalna ekspanzija produkata. Drugim riječima, neidealna detonacija se mora promatrati kao dvodimenzionalni problem. CJ model detonacije nije primjenjiv za opisivanje neidealne detonacije iz dva razloga: model je jednodimenzionalni i ne uzima u obzir postojanje zone kemijski reakcija. S druge strane, ZND model uzima u obzir postojanje reakcijske zone konačnih dimenzija i konačnu brzinu reakcija, ali je također jednodimenzionalni i rezultira ravnom frontom udarnog vala – dakle nije primjenjiv na neidealno ponašanje eksploziva (Fried, Howard i Souers, 1998; Sućeska, 2018).

Za opisivanje neidealne detonacije do sada je predloženo nekoliko teorija. Među njima su najistaknutije:

- Wood-Kirkwoodova blago divergentna stacionarna kinetička teorija detonacije (engl. *slightly divergent steady state kinetic detonation theory*) (Wood i Kirkwood, 1954)
- Teorija blago divergentnog toka (engl. *small divergent flow theory*) (Kirby i Leiper, 1985)
- Teorija dinamike detonacijske fronte (engl. *detonation shock dynamics – DSD*) (Bdzil i ostali, 2002)
- Teorija ravnih strujnica (Braithwaite, Sharpe i Chitombo, 2010)
- Empirijski modeli (Souers, 1997; Esen, 2004)

Navedene teorije, nadopunjene odgovarajućim jednadžbama stanja i jednadžbama brzine kemijskih reakcija i brzine radijalne ekspanzije produkata, čine temelj većine postojećih modela neidealne detonacije.

4.1.1. Wood – Kirkwoodova teorija neidealne detonacije

Jedni od pionira na području numeričkog modeliranja neidealne detonacije su Wood i Kirkwood sa svojim radom iz 1954. godine. Na njihovom radu su se temeljila mnoga kasnija istraživanja (Souers i Garza, 1998; Fickett i Davis, 2000; Esen, 2004; Sharpe i Braithwaite, 2005). Iako se Wood i Kirkwoodov rad smatra jednim od temeljnih radova, teorijske začetke veze između brzine detonacije i radijusa naboja postavili su Eyring, Powell, Duffey, Parlin i Jones (prema Wood i Kirkwood (1954)). Wood Kirkwoodova blago divergentna teorija temelji se na Eulerovim diferencijalnim jednadžbama toka duž centralne osi cilindričnog naboja, nadopunjenim jednadžbom brzine kemijskih reakcija. Wood i Kirkwoodov iskorak temelji se na proučavanju veze između aksijalne brzine detonacije i radijusa zakrivljenosti fronte udarnog vala, a ne samog radijusa naboja, kao što je do tada bilo uobičajeno.

Dvije su osnovne pretpostavke u Wood-Kirkwoodovoj teoriji: (1) promjer i duljina naboja eksploziva je značajno veća u odnosu na jednodimenzionalnu aksijalnu širinu reakcijske zone i (2) radijus zakrivljenosti je veći u odnosu na jednodimenzionalnu širinu reakcijske zone (Wood i Kirkwood, 1954). Wood-Kirkwoodov model tretira radijalnu ekspanziju produkata kao perturbacija prvog reda u odnosu na idealni jednodimenzionalni tok duž centralne osi. Ako se u potpunosti izostavi djelovanje radijalne ekspanzije, model je identičan jednodimenzionalnom ZND modelu i rezultira ravnim udarnim valom.

Sukladno Wood-Kirkwoodovoj teoriji blago divergentnog toka, jednadžbe gibanja u Lagrangeovim koordinatama za slučaj detonacije cilindričnog eksplozivnog naboja se mogu napisati u obliku (Kirby i Leiper, 1985; Fried i ostali, 1997):

$$u\rho_x + \rho u_x = -2\omega_r \quad (18)$$

$$\rho u u_x + p_x = 0 \quad (19)$$

$$E_x + p v_x = 0 \quad (20)$$

$$\lambda_x = \frac{R}{u} \quad (21)$$

gdje je

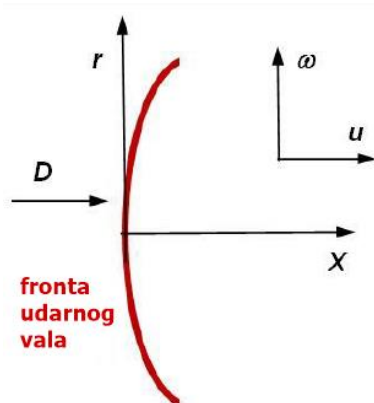
u - aksijalna brzina čestica u koordinatnom sustavu koji se kreće brzinom udarnog vala D ($u=D-u_p$) (Slika 14) [m/s],

ω - radijalna ekspanzija produkata u zoni reakcija (divergirajući član),

R - vektor brzine kemijskih reakcija,

λ – stupanj konverzije.

Indeks x označava derivaciju varijable po aksijalnoj osi ($\partial/\partial x$), indeks r derivaciju po radijalnoj osi ($\partial/\partial r$). Kao što je vidljivo iz jednadžbe (18), radijana koordinata vezana je uz ω , odnosno divergentni član.



Slika 15. Prikaz koordinatnog sustava za WK teoriju blago divergentnog toka (Fickett i Davis, 2000)

Da bi se zadovoljio uvjet kontinuiteta tlaka u CJ točki (gdje je $u=C$), brzina reakcija mora imati neku konačnu vrijednost. Ovaj uvjet poznat je kao drugi sonični uvjet u CJ točki (prvi je, prema CJ teoriji, da je $u=C$) i može se izraziti jednadžbom (Kirby i Leiper, 1985):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \lambda}\right)_{E,V} \cdot \frac{1}{\rho C^2} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial t}\right) - 2\omega_r = 0 \quad (22)$$

Navedena dva uvjeta mogu se definirati putem tzv. soničnog parametra (η) i parametra koji opisuje generiranje tlaka (ψ) (engl. *pressure production term*) (Fried i ostali, 1997):

$$\begin{array}{l} \text{Sonični} \\ \text{parametar} \end{array} \quad \eta = 1 - \frac{u^2}{C^2} \quad (23)$$

Parametar koji
opisuje
generiranje
tlaka

$$\psi = \sigma \left(\frac{\partial \lambda}{\partial t} \right) - 2\omega_r \quad (24)$$

gdje je σ termicitet dan jednadžbom:

$$\sigma = \frac{1}{\rho C^2} \left(\frac{\partial p}{\partial \lambda} \right)_{E,V} \quad (25)$$

a lokalna brzina zvuka C jednadžbom:

$$C^2 = V^2 \frac{\left(p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{p,\lambda} \right)}{\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{V,\lambda}} \quad (26)$$

U CJ točki parametar η ima vrijednost nula jer je $u=C$. Kada je $\eta < 0$ tok je nadzvučni ($u > C$, produkti ne mogu “komunicirati” s frontom udarnog vala), kada je $\eta > 0$ tok je podzvučni ($u < C$, komunikacija produkata i fronte je moguća). Sonični parametar η u CJ i ZND teoriji, s ravnim udarnim valom, govori da brzina čestica odgovara brzini zvuka kada su kemijske reakcije u cijelosti završene. Međutim, jedna od glavnih karakteristika neidealne detonacije je upravo zakrivljenost udarne fronte i radijalna ekspanzija detonacijskih produkata unutar zone kemijskih reakcija. Kemijske reakcije nisu završene i konverzija nije potpuna kada je dosegnut prvi sonični uvjet, što znači da se sonična površina (na kojoj je brzina čestica jednaka brzini zvuka) nalazi negdje unutar zone kemijskih reakcija.

Parametar ψ odnosi se na adijabatsku vezu termiciteta σ , brzine odvijanja kemijskih reakcija λ i radijalne ekspanzije produkata ω_r . Da ne bi došlo do diskontinuiteta tlaka u CJ stanju, brzina kemijskih reakcija mora biti konačna, ψ teži prema nuli (Kirby i Leiper, 1985). Kada je $\psi=0$ znači da je oslobađanje energije u kemijskim reakcijama u ravnoteži s gubitkom energije uslijed radijalne ekspanzije produkata. Kemijske reakcije koje dovode do povećanja tlaka pri konstantnom specifičnom volumenu i energiji povećati će vrijednost parametra ψ , dok će je radijalna ekspanzija produkata smanjivati.

Uvrštavanjem η i ψ u Wood-Kirkwoodove jednađbe (jednađbe (18)-(21)) i transformiranjem prostornih derivacija u derivacije po vremenu ($dx = dt \cdot u$), Wood-Kirkwoodove jednađbe se mogu transformirati u oblik (Fickett i Davis, 2000):

$$\frac{du}{dt} = u \frac{\psi}{\eta} \quad (27)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \left(\frac{\psi}{\eta} + 2\omega_r \right) \quad (28)$$

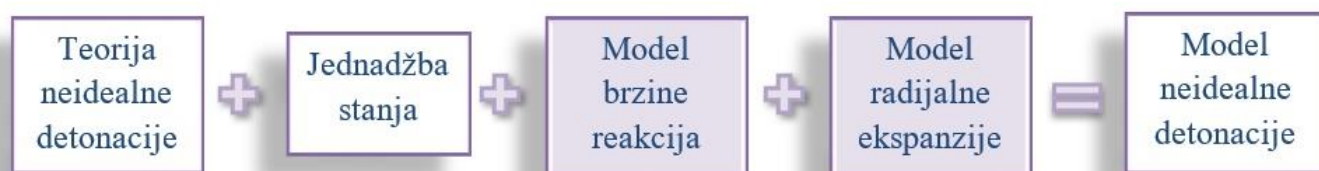
$$\frac{dp}{dt} = -\rho u^2 \frac{\psi}{\eta} \quad (29)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = R \quad (30)$$

4.2. Numeričko modeliranje neidealne detonacije

Numeričko modeliranje neidealne detonacije uključuje nekoliko osnovnih komponenata (Slika 16):

- Teorija neidealne detonacije (u ovom radu Wood-Kirkwoodova blago divergentna stacionarna kinetička teorija detonacije)
- Jednadžbe stanja neizreagiranog eksploziva i jednadžbe stanja čvrstih i plinovitih detonacijskih produkata
- Model brzine kemijskih reakcija (kinetički model)
- Model radijalne ekspanzije produkata



Slika 16. Elementi modela neidealne detonacije

S obzirom na primjenu različitih teorija detonacije i različiti pristup, do sada predloženi modeli neidealne detonacije mogu se svrstati u nekoliko grupa:

- Grupa 1: modeli koji se temelje na teoriji blago divergentnog toka, pojednostavljenoj jednadžbi stanja plinovitih produkata (politropa ili Williamsburgova jednadžba stanja), jednostavnom modelu za brzinu kemijskih reakcija (ovisnu samo o tlaku), „gama zakonu“ za opisivanje ekspanzijskog vala, te analitičkoj jednadžbi za opisivanje utjecaja obloge (Braithwaite i ostali, 1990; Sharpe i Braithwaite, 2005). Takvi modeli implementirani su u CPex (Kirby i Leiper, 1985) i DeNe (Esen, Souers i Vitello, 2005) računalne programe.
- Grupa 2: modeli koji se temelje na teoriji blago divergentnog toka i jednostavnom modelu brzina reakcija, sparenim s termokemijskim računalnim kodom. Hidrodinamičke jednadžbe toka se integriraju zasebno, a termokemijski kod izračunava energiju i derivacije energije u ovisnosti o tlaku, temperaturi i izreagiranom udjelu eksploziva. Takvi modeli

primijenjeni su u Cheetah (Fried, Howard i Souers, 1998) i EXPLO5 (Sućeska, 2018) računalnom programu.

- Grupa 3: Modeli koji se temelje na teoriji dinamike detonacijske fronte (tj. teoriji koja povezuje brzinu detonacije i zakrivljenost detonacijske fronte) i na jednostavnom modelu brzina reakcija ovisnih od tlaka (Stewart i Yao, 1998; Short *i ostali*, 2009)
- Grupa 4: Modeli reaktivnog toka uvršteni u hidrodinamički računalni kod. Takvi modeli temeljeni su na hidrodinamičkim jednadžbama toka, nadopunjenim jednadžbama stanja produkata i neizreagiranog eksploziva i modelom brzine kemijskih reakcija. Nekoliko hidrodinamičkih kodova, kao što su AUTODYN, LS-DYNA, Cobra i drugi, se mogu koristiti za ovakve izračune.

Nažalost, niti jedan od postojećih modela neidealne detonacije nije u stanju sasvim zadovoljavajuće opisati neidealno ponašanje gospodarskih eksploziva (Esen, 2004). Neki od ključnih nedostataka postojećih modela neidealne detonacije su:

- Svi modeli sadrže određeni stupanj inženjerskog pristupa i empirizma.
- Većina modela koristi jednostavne nepotpune jednadžbe stanja detonacijskih produkata (npr. politropu ili Williamsburgovu jednadžbu stanja, itd.) (Sharpe i Braithwaite, 2005; Braithwaite, Cunningham i Sharpe, 2006).
- Globalni modeli brzine reakcija; neki od njih su prejednostavni i nedostatni, dok su drugi pak prekomplicirani i sadrže puno podesivih konstanti (Lee i Tarver, 1980; Fried *i ostali*, 1997; Mulford, Swift i Braithwaite, 2001; Kirby i Chan, 2006).
- Veliki broj ulaznih parametara i empirijskih konstanti, što limitira njihovu praktičnu primjenu i čini ih manje prediktivnim.
- Niti jedan model ne opisuje zadovoljavajuće utjecaj obloge na detonacijske parametre (Esen, 2004; Souers *i ostali*, 2004).

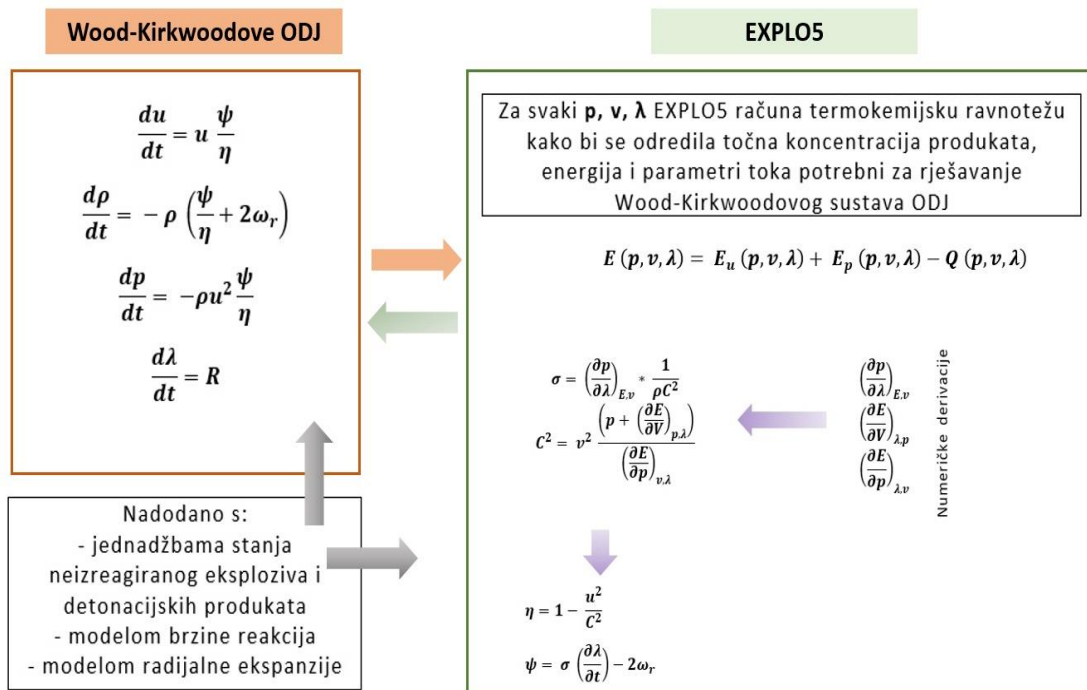
4.2.1. Implementiranje Wood-Kirkwoodove teorije u EXPLO5 termokemijski kod

Wood-Kirkwoodova teorija, nadopunjena odgovarajućim jednadžbama stanja i jednadžbama brzine kemijskih reakcija, čini temelj mnogih postojećih modela neidealne detonacije. Najjednostavniji modeli neidealne detonacije temeljeni na Wood-Kirkwoodovoj teoriji koriste pojednostavljene (ili u cijelosti empirijske) jednadžbe stanja (politropa ili Williamsburgova jednadžba stanja) i model brzine kemijskih reakcija koji uzimaju u obzir samo ovisnost brzine o tlaku. Kao što je ranije navedeno, takvi su modeli implementirani u CPex (Kirby i Leiper, 1985) i DeNe (Esen, 2008) računalne programe. Fried, Howard i Souers (1998) i Sućeska (2018) su integrirali Wood-Kirkwoodovu teoriju u termokemijske računalne kodove Cheetah i EXPLO5. U takvom modelu se Wood-Kirkwoodove diferencijalne jednadžbe integriraju u posebnom potprogramu, dok termokemijski kod izračunava energiju i derivacije energije u ovisnosti o tlaku, temperaturi i izreagiranoj udjeli eksploziva potrebne za integriranje Wood-Kirkwoodovih jednadžbi.

U ovom radu korišten je termokemijski kod EXPLO5, izvorno dizajniran za teorijsko izračunavanje detonacijskih parametara energetskih materijala. Izračun detonacijskih parametara eksploziva temelji se na CJ modelu detonacije. EXPLO5 ima mogućnost izračunavanja ravnotežnog sastava detonacijskih produkata i termodinamičke parametre stanja duž udarne adijabate detonacijskih produkata, parametre u CJ točki, te parametre stanja tokom izentropijske ekspanzije produkata. Prva verzija ovoga programa izdana je 1990. godine i imala je mogućnost izračunavanja detonacijskih parametara idealnih eksploziva. Međutim, program je kontinuirano unaprjeđivan i najnovija verzija (V6.04) dolazi s ugrađenom Wood-Kirkwoodovom teorijom detonacije, što omogućuje modeliranje neidealne detonacije i izračunavanje strukture zone kemijskih reakcija (Sućeska, 2018).

Treba napomenuti da je, zbog nedostatka pouzdanih informacija o parametrima nužnim za modeliranje neidealne detonacije pojedinog eksploziva, ugrađeni model više „generički“ i zahtijeva od korisnika definiranje modela brzine

reakcija i modela radialne ekspanzije produkata za ispitivani eksploziv. Slika 17 ilustrira ugrađivanje Wood-Kirkwoodove teorije u EXPLO5 termokemijski kod.



Slika 17. Shematski prikaz interakcije EXPLO5 i Wood-Kirkwoodovog modela, prema (Sućeska, 2018)

Za izračunavanje parametara neidealne detonacije, koriste se transformirane Wood-Kirkwoodove jednadžbe (27), (28), (29) i (30). Integriranjem Wood-Kirkwoodovih jednadžbi dobiva se distribucija parametara toka iza fronte udarnog vala, uz uvjet da su parametri početnog stanja (pri $t = 0$) poznati. Integriranje se vrši se Runge-Kutta metodom. Pritom se za početno stanje uzima von Neumannov pik koji se određuje kao sjecište udarne adijabate neizreagiranog eksploziva i Rayleighove linije za specificiranu brzinu detonacije. Poznati početni uvjeti odnose se na poznate kemijske koncentracije svih komponenti (produkata i reaktanata), početni tlak, volumen i gustoću (Sućeska, 2018). Dakle, početni uvjeti Wood-Kirkwoodovog sustava običnih diferencijalnih jednadžbi su varijable stanja ($p, V, E, \lambda(i)$) u Von Neumann piku. Parametri u Von Neumann piku se dobivaju na sljedeći način:

- Brzina detonacije je unaprijed poznata, specificirana
- Presjecište Rayleighove linije za specificiranu brzinu detonacije i tlaka na udarnoj Hugoniot adijabati neizreagiranog eksploziva daje traženi Von Neumann pik i početne uvjete (p, V)

Za svaki integracijski korak, to jest za svako p , V , λ stanje duž Rayleighove linije, EXPLO5 izračunava stanje termokemijske ravnoteže kako bi se izračunala točna koncentracija nastalih produkata i energija sustava pomoću jednadžbe:

$$E(p, v, \lambda) = E_u(p, v, \lambda) + E_p(p, v, \lambda) - Q(p, v, \lambda) \quad (31)$$

gdje je

E_u - energija neizreagiranog eksploziva [kJ/kg],

E_p - energija detonacijskih produkata [kJ/kg].

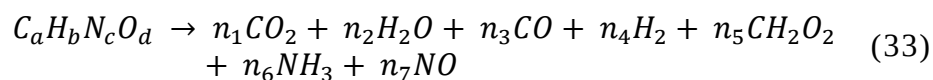
Termicitet (25), lokalna brzina zvuka (26), sonični parametar (23) i parametar kojim se definira generiranje tlaka (24) izračunavaju se za svaki integracijski korak kako bi se provjerilo da li je dostignuta sonična točka. Pritom se derivacije varijabli nužne za izračunavanje ovih parametara $[(\partial p / \partial \lambda)_{E,V}; (\partial E / \partial V)_p, v$ i $(\partial E / \partial p)_{V,\lambda}]$ izračunavaju numeričkim deriviranjem.

U ranijem poglavlju je navedeno da se sonična točka dostiže kada parametri η i ψ imaju vrijednost nula: $\eta(t, D) = \psi(t, D) = 0$. Za nalaženje točke kod koje su ova dva uvjeta ispunjena (tzv. sonična točka), EXPLO5 primjenjuje metodu minimizacije (Fried, Howard i Souers, 1998; Esen, 2004; Sućeska, 2018) (Slika 18). Metoda se sastoji u tome da se brzina detonacije mijenja dok se uvjet ne ispuni, odnosno dok nije ispunjen uvjet:

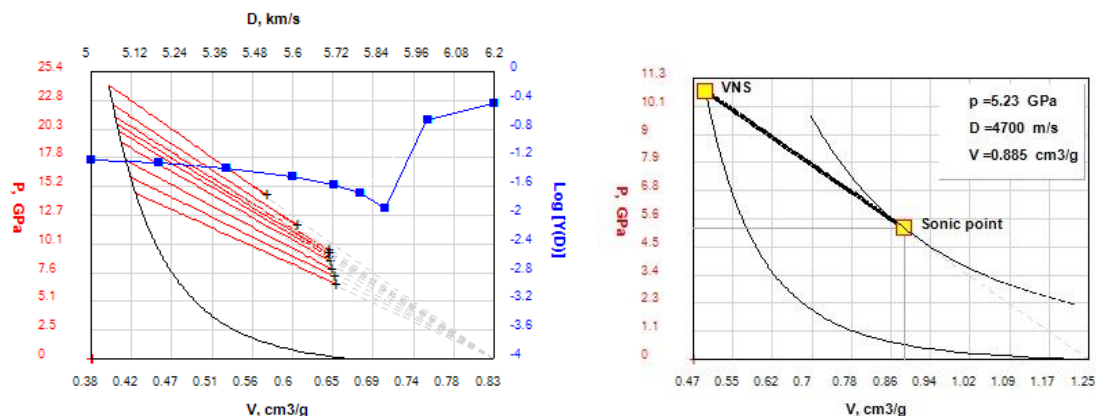
$$Y(D) = \min (\eta(t, D)^2 + t^2 \psi(t, D)^2) \quad (32)$$

Brzina detonacije kod koje je uvjet ispunjen odgovara stabilnoj samoprostirućoj brzini za dani eksploziv.

Razgradnja eksploziva je određena specifičnom jednadžbom brzine reakcija za svaki reaktant (ako ih ima više), dok je koncentracija reakcijskih produkata izreagiranog dijela eksploziva termodinamički kontrolirana i određena trenutnom kemijskom ravnotežom između produkata za dano p , V , T stanje. EXPLO5 uzima u obzir mješavinu neizreagiranog eksploziva i reakcijskih produkata pretpostavljajući termalnu ravnotežu i ravnotežu tlakova između svih faza mješavine. Potrošnja ANFO eksploziva dana je jednadžbom (Sharpe i Braithwaite, 2005):



gdje su n_1 - n_7 brojevi molova svakog produkta izračunati za svako p , V , T stanje.



Slika 18. Određivanje brzine detonacije kod koje je sonični uvjet ispunjen (lijevo) i određivanje sonične točke kod specificirane brzine detonacije (desno) (Sućeska, 2018)

Osim toga, za implementiranje Wood-Kirkwoodovog modela u termokemijski kod EXPLO5 još je potreban:

- model brzine kemijskih reakcija (kinetički model) $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)$
- model radijalne ekspanzije detonacijskih produkata (ω_r)
- jednačba stanja neizreagiranog eksploziva
- jednačba stanja čvrstih i plinovitih detonacijskih produkata
- termodinamička svojstva svih komponenti sustava (reaktanata i produkata) kao funkcije temperature

Treba naglasiti da predloženi model izračunava parametre unutar reakcijske zone, odnosno između VNS i sonične točke i da se ne bavi problemom interakcije detonacijskih produkata i obloge. Parametri u soničnoj točki (D , p , T , Q , E_0 , itd.) služe za ocjenu performansi dotičnog eksploziva i kao početne vrijednosti pri modeliranju interakcije produkata s okolnom sredinom. Dakle, ti se parametri mogu koristiti kao ulazni podaci za hidrodinamički kod pri modeliranju interakcije detonacijskih produkata s okolinom.

4.2.2. Jednadžba stanja neizreagiranog eksploziva i detonacijskih produkata

U području fizike i termodinamike, jednadžba stanja je termodinamička jednadžba koja opisuje parametre ili stanja materijala pod danim fizičkim uvjetima, kao što su tlak, volumen, temperatura ili unutarnja energija. U EXPLO5 integrirano je nekoliko jednadžbi stanja; od poluempirijskih do potpuno teorijski temeljenih jednadžbi (Sućeska, 2018).

Za opisivanje stanja neizreagiranog eksploziva (tekućeg i čvrstog), te za opisivanje stanja čvrstih detonacijskih produkata, EXPLO5 koristi Murnaghanovu jednadžbom stanja (Esen, Souers i Vitello, 2005):

$$p = \frac{1}{\kappa n} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^n - 1 \right] \quad (34)$$

gdje je V_0 molarni volumen produkata pri $p=0$ (omjer molekulske mase i početne gustoće ($= M_w / \rho_0$)) [cm^3/mol], κ inverzni volumni modul ($= 1/(\rho_0 C_0^2)$), n derivacija volumnog modula ($= 4s-1$). n i κ su parametri jednadžbe stanja neizreagiranog eksploziva dobiveni iz izmjerene u_s-u_p veze (brzina šoka-brzina čestica), dok su C_0 i s parametri Hugoniot udarne adijabate neizreagiranog eksploziva ($u_s = C_0 + s u_p$) (Esen, Souers i Vitello, 2005).

Stanje plinovitih detonacijskih produkata pri modeliranju neidealne detonacije opisano je polu-empirijskom jednadžbom Becker-Kistiakowsky-Wilsona (tzv. BKW jednadžbom) (Mader, 2007):

$$\frac{pV}{RT} = 1 + x e^{\beta x} = f(x) \quad (35)$$

$$\text{gdje je } x = \frac{K}{[V(T+\theta)^\alpha]} \quad \text{i} \quad K = \kappa \sum_{i=1}^N x_i k_i$$

k_i - kovolumen i -tog detonacijskog produkta,

x_i - udjel i -tog produkta u smjesi plinovitih produkata,

α, β, κ i θ [K] - podesivi parametri.

4.2.3. Model radijalne ekspanzije detonacijskih produkata

Sve tri ranije navedene teorije neidealne detonacije polaze od toga da je radijalna ekspanzija produkata jedan od najznačajnijih uzroka neidealnosti heterogenih eksploziva. Radijalna ekspanzija produkata u zoni kemijskih reakcija (ω) se definira kao divergencija toka u odnosu na centralnu os, to jest kao radijalna brzina čestica po jedinici udaljenosti od centrale osi cilindričnog naboja i izražava se u 1/m (Fried, Howard i Souers, 1998; Sućeska, 2018). Direktno mjerenje radijalne ekspanzije produkata je složeno, većina autora tretira ovaj parametar kao vezu između radijalne ekspanzije produkata i nekog drugog, lakše mjerljivog, parametra, kao što je na primjer vrijeme kašnjenja fronte detonacijskog vala u odnosu na aksijalnu os cilindra. Radijalna ekspanzija detonacijskih produkata ovisi o nekoliko parametara; udaljenosti od udarne fronte (x), konverziji eksploziva (λ), brzini detonacije (D), aksijalnoj brzini čestica (u_p) itd.:

$$\omega = f(\lambda, x, u_p, D, \dots) \quad (36)$$

Nalaženjem veze između radijalne ekspanzije i pojedinih parametara (određenih eksperimentalno) omogućuje indirektno određivanje brzine radijalne ekspanzije produkata za konkretne uvjete.

Problemom radijalne ekspanzije produkata eksplozivnih naboja bez obloge bavili su se mnogi istraživači, kao što su (Wood i Kirkwood, 1954; Bdzil, 1981; Kirby i Leiper, 1985; Esen, 2004) i drugi. Istraživano je nekoliko modela divergencije toka iza fronte udarnog vala kod eksplozivnih naboja bez obloge. Dva jednostavna pristupa polaze od toga da je: a) divergencija konstantna ili b) konstantan radijus zakrivljenosti izobara iza udarne fronte je konstantan. Prvi pristup daje dobre rezultate na većim udaljenostima od udarne fronte dok drugi pristup daje dobre rezultate u blizini udarne fronte. Najjednostavniji model, koji polazi od pretpostavke da je konvergencija iza fronte udarnog vala konstantna, može se napisati u obliku (Fickett i Davis, 2000):

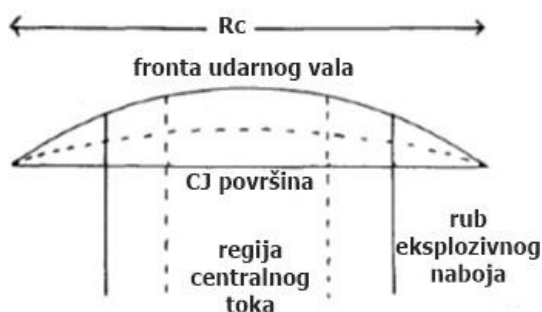
$$\omega = \text{konstanta} \quad (37)$$

Pritom se vrijednost radijalne ekspanzije produkata (ω) može se procijeniti na temelju rezultata cilindar testa, tj. preko omjera brzina radijalne ekspanzije stjenki cilindra (V_r) i promjera cilindra (R).

Kirby i Leiper (1985) su predložili sljedeću ovisnost radijalne ekspanzije produkata o brzini toka ($D-u_p$) i radijusu zakrivljenosti (R_c) [mm]; $\omega=f(D, u_p, R_c)$:

$$\omega = \frac{(D - u_p)}{R_c} \quad (38)$$

Njihov model kombinira dva ranije spomenuta pristupa, i temelji se na mijenjanju zakrivljenost izobara tako da se dobije kvalitativno slaganje s eksperimentalnim rezultatima. Pretpostavlja se da su u blizini CJ točke izobare sferičnog oblika i da se spajaju kod promjera jednakog radijusu zakrivljenosti udarne fronte (Slika 19).



Slika 19. Prikaz radijusa zakrivljenosti (Kirby i Leiper, 1985)

Na temelju eksperimentalnih rezultata pretpostavka je da je teorija blago divergentnog toka primjenjiva jedino u središnjem dijelu promjera naboja čiji je radijus oko 1/3 radijusa zakrivljenosti udarne fronte. Higgins (2012) je pokazao da jednadžba (37) vrijedi samo za von Neumannovu točku (čelo udarnog vala), no u nedostatku dodatnih informacija uzima se da je odnos $d\omega/dt$ konstantan duž reakcijske zone.

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \left(\frac{d\omega}{dR} \right) = \frac{D - u(0)}{R_c} \quad (39)$$

gdje je $u(0)$ aksijalna brzina u von Neumann-ovoj točki duž centralne osi.

Bdzil (1981) predlaže model po kojem radijalna ekspanzija produkata ovisi o radijusu zakrivljenosti (R_c), promjeru naboja (d) i udaljenosti sonične točke (x_{CJ}) od udarne fronte: $\omega=f(d, R_c, x_{CJ})$. Model za izračunavanja radijalne ekspanzije produkata temelji se na činjenici da kod naboja bez obloge postoji vanjski sloj eksploziva koji odstupa od teorije blago divergentnog toka i koji je približno debljine jednake širini zone reakcija. U takvom slučaju, promjer (d) eksploziva dan je jednadžbom:

$$d = \alpha R_c + \beta x_{CJ} \quad (40)$$

gdje je x_{CJ} udaljenost sonične točke od fronte udarnog vala mjereno duž centralne osi cilindričnog naboja [mm], α i β konstante koje se određuju na temelju eksperimentalno izmjerenog radijusa zakrivljenosti udarne fronte i vrijednosti x_{CJ} .

Howard, Fried i Souers (1998) su predložili model koji pretpostavlja da se radijalna ekspanzija produkata mijenja s tlakom; $\omega = f(D, u_p, p, R_c)$:

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{2S \cdot p}{R_o^2 \cdot \rho_o} - S\omega^2 \quad (41)$$

$$\omega(t=0) = \frac{(D - u_p)}{R_c} \quad (42)$$

gdje je S empirijski faktor koji pri $S = 0$ vrijednost označava konstantnu radijalnu ekspanziju.

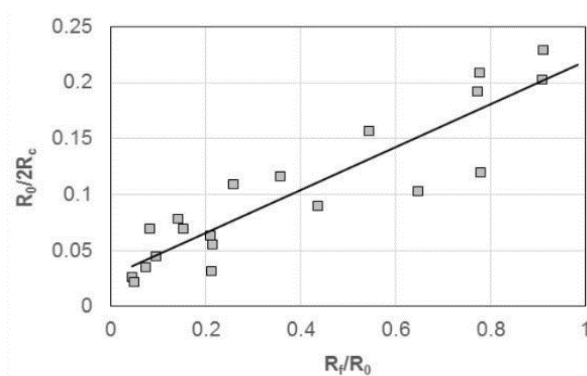
4.2.3.1. Modeli izračunavanja radijusa zakrivljenosti udarne fronte

Na temelju eksperimentalno utvrđene veze između R_c i drugih parametara koje je lakše mjeriti (npr. R_f , R_0) ili pouzdano procijeniti na temelju drugih mjerljivih parametara (npr. x_{CJ} preko D , D_0 , R_0 ...) moguće je izračunati radijus zakrivljenosti udarne fronte bilo kojeg eksploziva bez obloge kod specificiranog radijusa naboja. Za ovo je potrebna velika baza eksperimentalnih podataka i pouzdano utvrđivanje pojedinih ovisnosti. U svom radu iz 1954. godine, Wood i Kirkwood među prvima daju teorijsku ovisnost radijalne ekspanzije detonacijskih produkata o radijusu zakrivljenosti fronte udarnog vala. Upravo ta ovisnost omogućava točnije predviđanje parametara „neidealne“ detonacije primjenom Eulerovih hidrodinamičkih jednadžbi. Kako bi ovaj model bio što točniji, potrebno je što točnije eksperimentalno izmjeriti radijus zakrivljenosti, odnosno što točnije opisati eksperimentalno dobivene rezultate o zakrivljenosti udarne fronte (najčešće paraboličnom ili eliptičnom krivuljom). Ovaj je problem potaknuo razvoj niz modela teorijskog i empirijskog određivanja zakrivljenosti udarne fronte, kao i niz eksperimentalnih postava.

Jedan od praktičnih problema koji se pojavljuje pri pokušajima primjene Wood-Kirkwoodova modela za izračun radijalne ekspanzije produkata (jednadžba (18)) jesu poznavanje vrijednosti brzine detonacije i brzine čestica na fronti udarnog vala. Naime, u numeričkom modeliranju detonacije, ti parametri su oni do kojih pokušavamo doći izračunom, pa je samim time upotreba tog modela i ovisnosti otežana. Taj problem pokušali su riješiti (Souers i Garza, 1998) predlažući, na temelju brojnih eksperimentalnih podataka, empirijsku jednadžbu, koja postavlja u odnos radijus zakrivljenosti (R_c), polumjer eksplozivnog naboja (R_o) i kritični promjerom (R_f). Ta ovisnost pokazala se linearnom (Slika 20), a dana je jednadžbom:

$$\frac{R_o}{2R_c} = \alpha + \beta \frac{R_f}{R_o} \quad (43)$$

gdje su α i β eksperimentalno određene konstante ($\alpha = 0,0316$ i $\beta = 0,178$).



Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti omjera R_f/R_o o omjeru $R_o/2R_c$ (Souers, 1998)

Jednadžba (43) je vrlo korisna za praktičnu primjenu jer omogućuje izračunavanje radijusa zakrivljenosti na temelju poznavanje samo kritičnog promjera i promjera eksplozivnog naboja. U slučaju da kritični promjer nije poznat, potrebno ga je odrediti eksperimentalno. U slučaju eksplozivnih tvari tipa smjesa, kritični promjer se može okvirno procijeniti na temelju težišnih postotak pojedinih sastojaka smjese i njihovog kritičnog promjera. Točnost takve aproksimacije je vrlo upitna kada se radi o vrlo heterogenim smjesama koje pokazuju visok stupanj neidealnosti. Podatci iz Souers (1998) i Kennedy (1998) upućuju na veliko rasipanje R_f/R_o vs. $R_o/2R_c$ podataka i da vrijednosti α i β za pojedine eksplozive (i skupine eksploziva) značajno variraju - pogotovo kada se radi o eksplozivima na bazi amonijevog nitrata.

Drugi model izračunavanja radijusa zakrivljenosti temelji se na radu Kirby i Leiper (1985), u kojem se radijus zakrivljenost fronte udarnog vala R_c može, iz jednadžbe (40), izraziti kao:

$$R_c = \frac{1}{\alpha} (d - \beta x_{CJ}) \quad (44)$$

gdje su α i β konstante ovisne o tipu eksploziva. Prema Braithwaite i ostali (1990) vrijednosti konstanti su redom 0,5 i 1,2 za ANFO eksploziv. Širina zone kemijske reakcije x_{CJ} [mm] se, za dani promjer eksplozivnog naboj d , može izračunati kao:

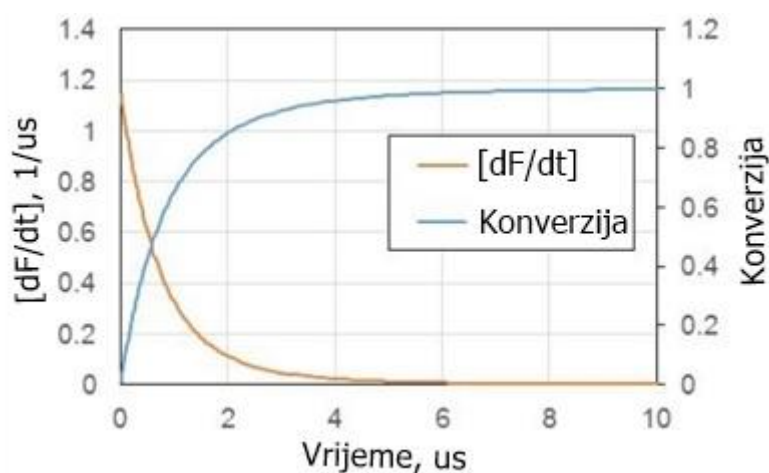
$$x_{CJ} = 0.4 \left[1 - \left(\frac{D}{D_{CJ}} \right)^2 \right]^{-0.8} \left(\frac{d}{2} \right) \left(1 - \frac{D}{D_{CJ}} \right) \quad (45)$$

4.2.4. Model brzine kemijskih reakcija razgradnje eksploziva

Kemijska kinetika je grana fizikalne kemije koja se bavi proučavanjem brzina kemijskih reakcija i parametara koji utječu na brzinu reakcija. Pritom se brzina reakcije definira napredak kemijske reakcije s vremenom. Tri najvažnija parametra koja utječu na brzinu kemijskih reakcija su temperatura T , stupanj konverzije λ i tlak p (Vyazovkin i ostali, 2011):

$$\frac{d\lambda}{dt} = k(T) f(\lambda) h(p) \quad (46)$$

Integriranje diferencijalne kinetičke jednadžbe dobiva se promjena konverzije s vremenom kod specificirane temperature i tlaka (Slika 21).



Slika 21. Primjer prikaza brzine kemijskih reakcija i konverzije kao funkcije vremena

Većina kemijskih reakcija odvija se pri atmosferskom tlaku tako da se ovisnost brzine reakcije o tlaku zanemaruje ($h(p)=1$). Međutim, kod modela brzine reakcije kojima se opisuje razlaganje eksploziva pri detonaciji tlak ima vrlo značajan utjecaj na brzinu kemijskih reakcija s obzirom da su reaktanti i/ili produkti u plinovitom stanju. Plinoviti produkti mogu, i često jesu, reaktivni čime potiču autokatalitičke reakcije (Vyazovkin *i ostali*, 2011). U takvim slučajevima, lokalna koncentracija reaktivnih plinovitih produkata ovisi o ukupnom tlaku sistema. Funkcija $f(\lambda)$, poznata i kao model brzine reakcije, opisuje ovisnost brzine reakcije o stupnju konverzije. U najjednostavnijem slučaju $f(\lambda) = 1$, što znači da brzina reakcije ne ovisi o konverziji.

Za numeričko modeliranje iniciranja i prostiranja detonacije koriste se tzv. hidrodinamički kodovi (npr. Autodyne, LS-Dyna, itd.). Brojni su modeli izračunavanja brzine reakcija koji se pritom koriste. U iscrpnom izvještaju o modelima brzine reakcija u numeričkom modeliranju detonacije, Peugeot i Sharp (2002) navode oko 30 različitih modela brzine reakcija. S obzirom na stupanj sofisticiranosti ti se modeli mogu svrstati u tri skupine:

- Modeli koji su u cijelosti empirijski
- Polu-empirijski modeli
- Fizikalni modeli

S obzirom na vezu s termodinamičkom veličinom koja je korištena za izračunavanje brzine reakcija razlikuju se sljedeći modeli (Peugeot i Sharp, 2002):

- Modeli koji uzimaju u obzir ovisnost brzine reakcija o tlaku (Short *i ostali*, 2009; Schoch i Nikiforakis, 2015)
- Modeli koji uzimaju u obzir ovisnost brzine reakcija o temperaturi (Swift i Braithwaite, 2000; Mulford, Swift i Braithwaite, 2001; Partom, 2015)
- Modeli koji uzimaju u obzir ovisnost brzine reakcija i o tlaku i o temperaturi

U nastavku su opisani najvažniji modeli brzine reakcija koji su se do sada koristili za numeričko modeliranje detonacije ANFO eksploziva. Jedan od jednostavnijih i često korištenih modela je model koji uzima u obzir ovisnost brzine reakcija o tlaku (Fried *i ostali*, 1997):

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_P (1 - \lambda) \left(\frac{p}{p_0} \right)^2 \quad (47)$$

ili u kompleksnijem obliku:

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_P \lambda^B (1 - \lambda)^C \left(\frac{p}{p_0} \right)^D \quad (48)$$

gdje je k_P konstanta brzine reakcija [1/s], p_0 referentni tlak (1 GPa), B , C i D su konstante.

Sharpe i Braithwaite (2005) su, za modeliranje detonacije ANFO eksploziva, koristili isti model u reduciranijem obliku (konstanta $B=0$) :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{(1,5)} (1 - \lambda) \quad (49)$$

gdje je $p_0 = 1$ GPa, karakteristično vrijeme $\tau = 28 \mu\text{s}$ (odnosno, $k = 1/\tau = 0.0357$ 1/ μs). Pritom su parametar τ i eksponent tlaka podešeni tako da se postigne što točnije slaganje izračunate i eksperimentalne vrijednosti brzine detonacije ANFO eksploziva, promjera naboja 100 mm.

Kirby i Leiper (1985) predlažu model brzine reakcija koji se također temelji na ovisnosti brzina reakcija o tlaku, pri čemu pretpostavlja da se reakcije odvijaju u dva stupnja. Model je korišten za opisivanja iniciranja komercijalnim eksplozivima na bazi amonijevog nitrata putem mehanizma stvaranja vrućih točaka.

$$\frac{d\lambda}{dt} = (1 - \lambda)^C \left[a_h \frac{(p - p_h)}{\tau_h} p^{NP} + \frac{(1 - a_h)}{\tau_s} p \right] \quad (50)$$

Prvi član u jednadžbi (50) unutar zagrade opisuje reakcije u vrućim točkama (indeks h), s kritičnim tlakom p_h ispod kojeg se reakcije ne mogu odvijati. Drugi član opisuje reakcije u masi (indeks s), ovisne o tlaku. Parametri τ_h i τ_s su karakteristična reakcijska vremena za reakcije u vrućim točkama i reakcije u masi. Funkcija a_h kontrolira da li se reakcije odvijaju u vrućim točkama ili u masi (ima vrijednost 0 kada dominiraju vruće točke i 1 kada se reakcije odvijaju samo u masi eksploziva):

$$a_h = \exp \left[- \left(\frac{\lambda}{w_h} \right)^{N_a} \right] \quad (51)$$

Parametar w_h koristi se za određivanja frakcije ukupne mase eksploziva koja je podložna režimu vrućih točaka i nakon koje vrijedi drugi član jednadžbe. Parametar N_a opisuje koliko se naglo taj prijelaz odvija.

Kirby i Chan (2006) su istraživali primjenjivost Wood-Kirkwoodove teorije detonacije na modeliranje detonacije gospodarskih eksploziva koji pokazuju značajan stupanj neidealnosti. Ustvrdili su, između ostalog, da se reakcijski proces gospodarskih ANFO eksploziva može najbolje opisati s tri različita reakcijska stupnja; reakcije u vrućim točkama, reakcije u tekućoj fazi i reakcije u čvrstoj fazi. Brzina kemijskih reakcija u tekućoj i čvrstoj fazi, prema Kirby i Leiperu, pokazuje linearnu ovisnost brzine o tlaku. S druge strane, reakcije u vrućim točkama počinju tek iznad nekog unaprijed određenog kritičnog tlaka (p_h). Višefazni model brzine reakcija koji autori predlažu može se napisati u obliku:

$$\frac{d\lambda}{dt} = (1 - \lambda) \left[a_h \left(\frac{(p - p_h)}{\tau_h} \right) + \left(\frac{(a_l p)}{\tau_l} \right) + \left(\frac{(a_s p)}{\tau_s} \right) \right] \quad (52)$$

gdje je indeks h odnosi na vruće točke, indeks l na tekuću fazu i indeks s na čvrstu fazu, a je funkcija kojom se definira prijelaz reakcija s jednog stupnja na drugi. Unutar eksploziva prvo dolazi do iniciranja kemijskih reakcija u vrućim točkama. Potom, počinju reakcije u tekućoj fazi a reakcije u vrućim točkama se gase. Na kraju, se iniciraju reakcije u čvrstoj fazi, dok se reakcije u tekućoj fazi gase. Prijelaz reakcija iz jednog stadija u drugi je definiran Gaussovom funkcijom. Pretpostavlja se da polovina širine normalne razdiobe, na kojoj se događa prebacivanje, ovisi o masenom udjelu vrućih točaka (WT_h), masenom udjelu tekuće faze (WT_l) i o masenom udjelu čvrste faze (WT_s). Funkcija a se izračunava primjenom jednadžbi:

$$a_h = \exp - \left(\frac{(\lambda - W_l)}{C_l} \right)^2 \quad (53)$$

$$a_l = \exp - \left(\frac{(\lambda - W_s)}{C_s} \right)^2 - a_h \quad (54)$$

$$a_s = 1 - a_h - a_l \quad (55)$$

$$W_l = WT_l^2 \quad (56)$$

$$W_s = 1 - WT_s^2 \quad (57)$$

$$C_l = WT_h (1 - WT_h) \quad (58)$$

$$C_s = WT_s (1 - WT_s) \quad (59)$$

Za modeliranje iniciranja eksploziva udarnim valom i prostiranja detonacije, Lee i Tarver (1980) su razvili tzv. *Ignition and Growth* model brzine reakcija koji uzima u obzir ovisnost o tlaku i pretpostavlja odvijanje reakcija u tri koraka:

$$\frac{d\lambda}{dt} = I (1 - \lambda)^b \left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1 - a \right)^x + G_1 (1 - \lambda)^c \lambda^d p^y + G_2 (1 - \lambda)^e \lambda^g p^z \quad (60)$$

gdje su $a, b, c, d, e, g, x, y, z, I, G_1$ i G_2 konstante, karakteristične za određeni eksploziv. Prvi član u jednadžbi opisuje formiranje vrućih točaka i karakterizira ga iniciranje vrlo male frakcije eksploziva, tj. opisuje sami početak kemijskih reakcija. Drugi član odnosi se na rast i širenje reakcija s vrućih točaka na cijelu masu eksploziva, tj. opisuje odvijanje najvećeg dijela kemijskih reakcija. Treći član opisuje zadnji stadij kemijskih reakcija, točnije opisuje najsporije kemijske reakcije. Prebacivanje s prvog na drugi, pa s drugog na treći član jednadžbe, odvija se kod unaprijed zadanih vrijednosti konverzija.

Model brzine reakcija koji ovisi o temperaturi (Arrheniusova ovisnost) često se koristi za modeliranje detonacije homogenih eksploziva (Menikoff i Shaw, 2011). Temperaturna ovisnost brzine kemijskih reakcija najjednostavnije se opisuje Arrheniusovom empirijskom jednadžbom (Vyazovkin i ostali, 2011):

$$k = k_T e^{\frac{-E}{RT}} \quad (61)$$

gdje je k_T pre-eksponencijalni faktor ili Arrheniusov faktor (konstanta za svaku kemijsku reakciju) ovisan o temperaturi (Fried i ostali, 1997) [1/s], E energija aktivacije [kJ/kg], R univerzalna plinska konstanta [J/molK].

Model brzine reakcija ovisan o temperaturi najčešće se primjenjuje u obliku (Fried i ostali, 1997; Mulford, Swift i Braithwaite, 2001; Menikoff i Shaw, 2011):

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_T(1 - \lambda) \exp\left(\frac{-T_a}{T}\right) \quad (62)$$

gdje je T_a tzv. temperatura aktivacije kemijskih reakcija [K] dana jednadžbom:

$$T_a = \frac{E}{R} \quad (63)$$

U kompleksnijim odnosima kemijskih reakcija kakve se odvijaju pri razgradnji heterogenih eksploziva, najčešće nije dovoljno opisati brzinu reakcije samo s temperaturnom ovisnošću, pa su Peugeot i Sharp (2002) dodali i član ovisan o tlaku:

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_T \lambda^l (1 - \lambda)^m \exp\left(\frac{-T_a}{T}\right) p^n \quad (64)$$

Peugeot i Sharp (2002) također opisuju i dvostupanjski model brzine reakcija ovisne i o temperaturi i o tlaku:

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_T \lambda^l (1 - \lambda)^m \exp\left(\frac{-T_a}{T}\right) p^n + k_P \lambda^B (1 - \lambda)^{Cp^D} \quad (65)$$

$$0 < \lambda < \lambda_{\text{igmax}} \quad |$$

gdje je prvi član ovisan o temperaturi do određenog, unaprijed zadanog stupnja konverzije, a konstante k_T , l , m i n su podesive i odnose se na utjecaj temperature na brzinu reakcija. Drugi član je ovisan o tlaku, te se konstante k_P , B , C i D odnose na utjecaj tlaka na brzinu detonacije.

4.2.4.1. Određivanje kinetičkih parametara

Uobičajeno je određivanje parametara brzine reakcije u čvrstoj fazi na temelju promjene konverzije uzorka s vremenom i temperaturom ($\lambda=f(t,T)$) tehnikama termičke analize; diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), termogravimetrijske analize (TGA), diferencijalne termičke analize (DTA). Na taj se način dobiju vrijednosti parametara kod atmosferskog tlaka i u temperaturnom području do 500 °C. Uz pretpostavku da se mehanizam reakcija ne mijenja, ekstrapolacija dobivenih podataka teorijski se može koristiti za izračunavanje konstante brzine reakcija i kod temperatura izvan područja eksperimenta.

Nažalost, nema dokaza da se mehanizam reakcija ne mijenja i da je ovaj pristup primjenjiv u svim slučajevima.

Kako se brzina reakcija mijenja i s temperaturom i sa stupnjem konverzije (što slijedi iz temeljne kinetičke jednadžbe) eksperimentalno je moguće dobiti informaciju o brzini reakcije izotermičkim i neizotermičkim metodama. Kod izotermičke metode prati se promjena konverzije uzorka, odnosno brzine reakcije, samo u funkciji vremena, dok se neizotermička metoda temelji na praćenju neke veličine uzorka (npr. mase, oslobođene topline itd.) u funkciji temperature. Pritom temperatura ima linearno programiran rast. Jedna od prednosti neizotermičkih metoda je mogućnost određivanja pojedinog kinetičkog parametra bez poznavanja reakcijskog modela primjenom izokonverzijskih metoda. S druge strane, glavni nedostatak je neprimjenjivost metode na autokatalitičke reakcije i složenija kinetička analiza eksperimentalnih podataka. DSC neizotermičkim mjerenjima prati se toplinski tok u funkciji temperature, iz čega se izračunava stupanj konverzije. TGA neizotermičkim mjerenjima prati se promjena mase uzorka (kao posljedica brzine stvaranja plinovitih produkata) u funkciji temperature.

Direktno eksperimentalno određivanje modela brzine reakcija i njegovih parametara u uvjetima detonacije (temperatura od nekoliko tisuća stupnjeva, tlak nekoliko stotina kilobara i trajanje reda veličine mikrosekundi) je praktički nemoguće. Stoga se kinetički parametri najčešće određuju indirektno – kalibriranjem kinetičkih parametara tako da reproduciraju pojedine eksperimentalno određene detonacijske parametre (npr. D , p , širinu zona kemijskih reakcija itd.) (Štimac i ostali, 2019).

Takav pristup (povezanost između pojedinih lakše mjerivih detonacijskih parametara i kinetičkih parametara) opisali su (Souers i Garza, 1998) i temelji se na nalaženju veze između širine zone kemijskih reakcija, radijusa zakrivljenosti udarne fronte i konstante brzine reakcija. Na temelju opsežne analize rezultata mjerenja radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala i sonične širine zone kemijskih reakcija (x_e), Souers i Garza su predložili jednadžbu kojom se može izračunati približna vrijednost konstante brzine reakcije (k_p):

$$k_p = \frac{5D}{x_e \left(\frac{5 p_{CJ}}{4} \right)^2} \quad (66)$$

Vrijednost sonične širine zone kemijskih reakcija (x_e) [mm] se izračunava jednadžbom:

$$x_e = \sigma R_0 \left(1 - \frac{D}{D_{CJ}} \right) \quad (67)$$

Jednadžba (67) indirektno povezuje x_e i R_c preko parametra σ :

$$\sigma = (\sin\theta \cos\theta)^{-1} \quad (68)$$

gdje je θ kut između centralne osi cilindra i okomice na eksperimentalno dobiveni radijus zakrivljenosti na nekom radijusu R (Slika 25b). Druga veza između σ i brzine detonacije dana je jednadžbom (Souers i Garza, 1998):

$$\sigma = \frac{2,2}{\left(1 - \frac{D}{D_{CJ}} \right)^{\frac{1}{3}}} \quad (69)$$

Souers i Garza (1998) našli da između srednje vrijednosti širine reakcija i zaostajanja udarne fronte na rubu cilindričnog eksplozivnog naboja (L_0) za ANFO eksplozive vrijedi relacija:

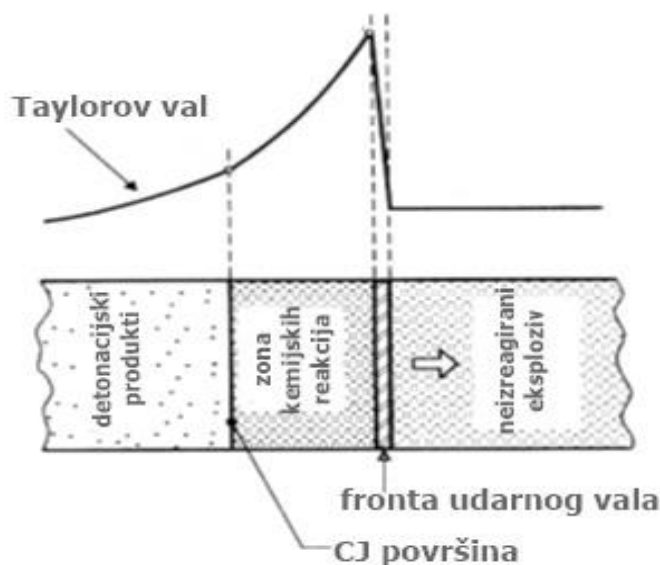
$$\frac{x_e}{L_0} \approx 23 \pm 16 \quad (70)$$

što se također može koristiti za približno izračunavanju konstante brzine reakcija.

5. Metode određivanja detonacijskih parametara

Prema ZND teoriji detonacije, struktura detonacijskog vala uključuje (Slika 22):

- Frontu udarnog vala praćenu zonom kemijskih reakcija (von Neumannov pik)
- Stabilnu zonu kemijskih reakcija
- Chapman-Jougetova ravninu (CJ)
- Taylorov val izentropijske ekspanzije produkata



Slika 22. Prikaz detonacijskog procesa i strukture detonacijskog vala (prema Sućeska, 1995)

Zbog ekstremnih vrijednosti detonacijskih parametara (tlak iznad 40 GPa, temperatura do 6000 K, brzina prostiranja do 10 km/s, trajanje reakcija reda veličine nanosekundi) pojedine detonacijske parametre teško je eksperimentalno pouzdano izmjeriti (Johansson i Persson, 1970; Cook, 1974; Sućeska, 1995).

S druge strane, validacija teorija detonacije i modela za teorijsko izračunavanje detonacijskih parametara zahtijeva pouzdane vrijednosti izmjerenih parametara. Kombiniranjem eksperimentalno izmjerenih vrijednosti pojedinih detonacijskih parametara i primjenom međuovisnosti koje proizlaze iz ZND teorije, moguće je doći do parametara koje nije moguće direktno izmjeriti. Razvojem mjerne opreme u zadnjih nekoliko desetljeća, ponajprije smanjenjem vremenske rezolucije na sub-nanosekundne vrijednosti, danas je moguće izmjeriti brzinu detonacije i brzinu detonacijskih produkata s točnošću ispod 1%. Smatra se

da se tlak detonacije može izmjeriti s točnošću ispod 10% dok su greške u mjerenju temperature detonacije i iznad 10% (Hobbs i Baer, 1992; Sućeska, 1995). Mjerenje parametara unutar detonacijske reakcijske zone zahtijeva (ovisno o vrsti eksploziva) iznimnu vremensku rezoluciju, često ispod 10^{-9} s (Sućeska, 1997).

5.1. Određivanje brzine detonacije

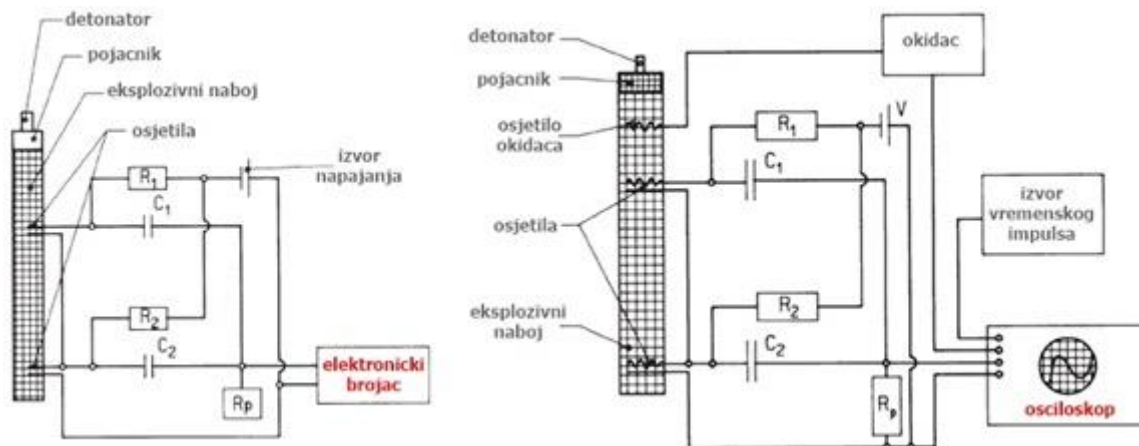
Brzina kojom se zona kemijskih reakcija prostire kroz eksploziv naziva se brzina detonacije. Imajući na umu činjenicu da se brzina detonacije poznatih eksploziva kreće i do 10 000 m/s, jasno je da njeno eksperimentalno određivanje nije jednostavan zadatak. Mjerene brzine detonacije može biti kontinuirano ili diskontinuirano, kao i direktno ili indirektno, ovisno o veličini koja se mjeri. Diskontinuirana metoda mjerenja brzine detonacije zasniva se na mjerenju vremenskog intervala za koje detonacijski val pređe poznatu udaljenost. S toga je vremenska rezolucija jedan od najvažnijih karakteristika ovog skupa eksperimentalnih metoda. Ovisno o vrsti korištene opreme za mjerenje, metode određivanje brzine detonacije mogu biti (Sućeska, 1995, 1997):

- optičke (pomoću brzih kamera)
- električne (pomoću osjetila i električnog brojača ili osciloskopa)

Detonacijski proces je praćen emitiranjem svjetlosti. Zahvaljujući tome primjenom optičkih metoda moguće je pratiti poziciju fronte detonacijskog vala u funkciji vremena. Pritom je kamera koja prati proces postavljena okomito na smjer napredovanja detonacije (Johansson i Persson, 1970; Sućeska, 1995). U primjeni postoji nekoliko vrsta brzih kamera koje mogu snimati i nekoliko desetaka miliona snimaka u sekundi, a prema načinu rada mogu biti kamere s rotirajućim bubnjem, kamere s rotirajućim zrcalima i elektronička kamera. Kamera s rotirajućim bubnjem je pomalo zastarjela metoda određivanja brzine detonacije, iako još uvijek primjenjiva za procese sagorijevanja baruta ili eksploziva. Primjena kamera s rotirajućim zrcalima također se polako napušta. Takve kamere mogu biti izvede u verziji s kontinuiranim zapisom (engl. *streak camera*) ili u verziji zapisa slika po slika (engl. *framing camera*). Krivulja udaljenost-vrijeme dobiva se rotacijom zrcala koja reflektiraju sliku na stacionarni film, a brzina zapisivanja je nekoliko mm/ μ s, što je desetak puta brže u odnosu na kameru s rotirajućim bubnjem, ili nekoliko slika u μ s. Najveću razliku u načinu rada ima elektronička kamera, u

kojoj se slika formira pomoću fokusiranih elektroda i anoda koje pak pretvaraju sliku u snop elektrona koji se zapisuje na filmu. Brzina zapisivanja elektronske kamere kreće se od 10^{-9} do 10^{-11} s (Sućeska, 1997).

Kod elektroničkih metoda određivanja brzine detonacije mjeri se vremenski interval, za koji detonacijski val pređe poznatu udaljenost između dvije sonde, ili elektroničkim brojačem (satom) ili pomoću osciloskopa (Slika 23).



Slika 23. Shema spajanja električnog brojača (lijevo) i osciloskopa (desno) (Sućeska, 1995)

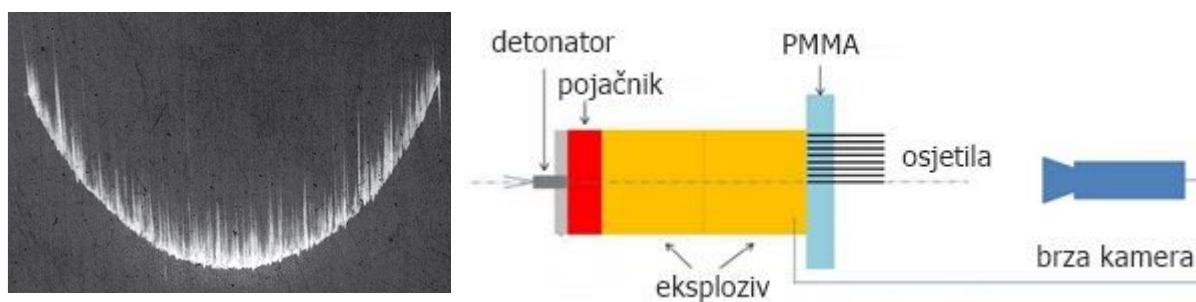
Za registriranje nailaska detonacijskog vala koriste se različite vrste osjetila, a obzirom na način rada mogu se podijeliti na ionizacijske i elektro-kontaktne. Princip rada ionizacijskih osjetila temelji se na činjenici da detonacijski produkti provode električnu struju, s obzirom da su izuzetno ionizirani. Dolaskom detonacijskog vala do osjetila dolazi do zatvaranja strujnog kruga između dva vodiča što pokreće (ili zaustavlja) instrument koji mjeri vrijeme prolaska vala. Najveći nedostatak ionizacijskih osjetila je nepouzdanost pri brzinama manjim od 2000 m/s (Johansson i Persson, 1970; Sućeska, 1995). U slučaju manjih brzina detonacije, češće se koriste kontaktna ili mehanička osjetila, u kojima se zatvaranje ili otvaranje strujnog kruga odvija mehanički kao posljedica tlaka detonacijskog vala.

U zadnja dva desetljeća razvijena je i metoda određivanja brzine detonacije pomoću optičkih vlakana ili svjetlovoda kao osjetila. Prednost ove metode je u mogućnosti korištenja većeg broja svjetlovodnih kabela niz eksplozivni naboj, čime se dobivaju točkasti podatci brzine detonacije, kao i kompatibilnost s bilo kojim upotrijebljenim instrumentom za zapis.

Za mjerenje vremenskog intervala između dva osjetila može se koristiti elektronički brojač (sat) ili osciloskop. Elektronički brojač (engl. *electronic counter*) se rjeđe koristi s obzirom da je oscilacijska frekvencija najčešće u rasponu 1 MHz do 100 MHz, što odgovara vremenskoj rezoluciji 100 ns do 10 ns, premda u zadnjih par godina rastu mogućnosti elektroničkog brojača, a dodatnu prednost mu daje lakše korištenje u terenskim uvjetima u odnosu na osciloskop. Ako se koristi osciloskop, detonacijski val dolaskom do osjetila uzrokuje zatvaranje strujnog kruga, pražnjenje kondenzatora i skok napona na otporniku. Glavna prednost korištenja osciloscopa je mogućnost korištenja više osjetila, što daje više vremenskih intervala unutar naboja. Moguće je i kontinuirano mjerenje brzine detonacije zapisom promjene električnog otpora duž osjetila koja se, za razliku od do sada spomenutih, umetne paralelno s longitudinalnom osi eksplozivnog naboja. Takav postav najčešće se koristi za promatranje iniciranja brizantnih eksploziva, prijelaza sagorijevanja u detonaciju, određivanje kritičnog promjera i za proučavanje načina uspostavljanja stabilne detonacije. Vremenska rezolucija osciloscopa može biti ispod 1 ns.

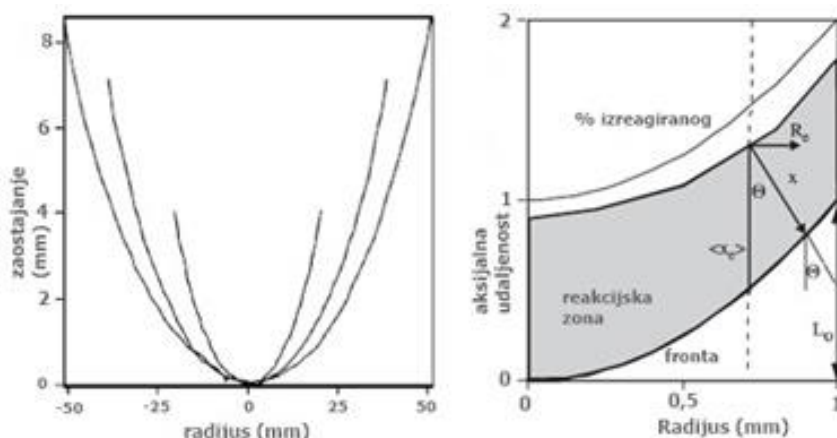
5.2. Određivanje radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala

Zakrivljenost udarne fronte može se odrediti eksperimentalno (Catanach i Hill, 2002) ili procijeniti na temelju prethodno utvrđene ovisnosti radijusa zakrivljenosti i drugih lakše mjerivih ili izračunatih parametara (npr. kritičnog promjera, promjera naboja, širine zone reakcija, itd.). Principi postava instrumenata za eksperimentalno određivanje radijusa zakrivljenosti detaljnije su opisani u mnogim radovima (Catanach i Hill, 2002; Kiyanda, 2010; Pachman *i ostali*, 2016; Künzel *i ostali*, 2019). Najčešće korišteni mjerni postav za eksperimentalno određivanje radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala je registriranje nailaska detonacijskog vala na kraju cilindričnog naboja pomoću različitih osjetila (najčešće optičkih vlakana) postavljene u bazu cilindričnog naboja (Dorsett i Cliff, 2003; Pachman *i ostali*, 2016). Za registriranje nailaska detonacijskog vala, uz odgovarajuća osjetila, još se koristi i brza kamera (Hill, Bdzil i Aslam, 1998; Catanach i Hill, 2002; Sheffield i Engelke, 2009). Osim brzom kamerom, nailazak detonacijskog vala se može registrirati postavom treptavih X-zraka (engl. *flash X-ray*) (Trzciński i Barcz, 2012), osciloskopom ili elektroničkim satom. Za obradu tako dobivenih eksperimentalnih podataka, razvijen je cijeli niz jednadžbi i metoda obrade. Slika 24 (lijevo) prikazuje tipičnu eksperimentalno određenu krivulju zakrivljenosti, dobivenu korištenjem brze „*streak*“ kamere, dok je desno tipični postav za mjerenje radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala.



Slika 24. Krivulja zakrivljenosti dobivene korištenjem brze kamere (Jackson, Kiyanda i Short, 2010) (lijevo); postav za mjerenje radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala (Pachman *i ostali*, 2016)

Eksperimentalno dobivena veza između zaostajanja, tj. odstupanja točke na udarnoj fronti kod radijusa R ($L(R)$) u odnosu na položaj središnje točke ($L(R=0)$), (Slika 25), može se opisati na nekoliko načina. Dobivena ovisnost se grubo rečeno, može opisati kvadratnom funkcijom koju karakterizira povećanje zaostajanja udarnog vala s porastom radijusa eksplozivnog naboja, u odnosu na centralnu os cilindričnog naboja. Zaostajanje se povećava s povećanjem početnog promjera naboja eksploziva.



Slika 25. Kvadratni tip krivulja zakrivljenosti fronte detonacijskog vala za tri cilindrična naboja ANFO eksploziva različitog promjera (lijevo) (Souers i Garza, 1998) i skica zone reakcije i fronte zakrivljenosti (desno) (Souers i Garza, 1998)

Za opisivanje L - R ovisnosti, Souers i Garza (1998) predlažu jednadžbu oblika:

$$L = AR^2 + BR^6 \quad (71)$$

gdje je L zaostajanje fronte detonacijskog vala [mm], R radijus cilindričnog naboja [mm], A i B konstante za određeni radijus naboja. Konstanta A odnosi se na kontinuirani tok energije od centralne osi cilindra prema vanjskim rubovima. Upravo ona pridonosi čak 50% zaostajanja na rubovima eksploziva s uskom reakcijskom zonom, do čak i 70% zaostajanja na rubovima eksploziva sa širom reakcijskom zonom (Souers i Garza, 1998). Kut θ okomit na eksperimentalno dobiveni radijus R (Slika 25) dan je jednadžbom:

$$\theta = \tan^{-1} (2AR + 6BR^5) \quad (72)$$

Iz te jednadžbe lako se može izvesti radijus zakrivljenosti R_c . Naime, zaostajanje udarne fronte je najmanje (iznosi 0) na centralnoj osi cilindričnog naboja, gdje i kut θ iznosi 0° . Radijus zakrivljenosti udarne fronte dan je jednadžbom (Souers i Garza, 1998):

$$R_c = \frac{R}{\sin \theta} \quad (73)$$

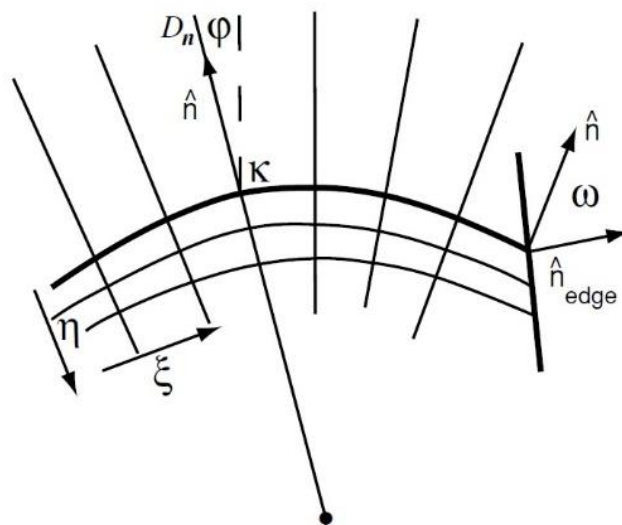
Souers i Garza daju još jednu jednadžbu za izračunavanje radijusa zakrivljenosti udarne fronte, primjenjivu za Wood-Kirkwoodov model radijalne ekspanzije produkata:

$$R_c = \frac{R}{(2AR + 6BR^5)} \quad (74)$$

Za $R \rightarrow 0$ (tj. duž centralne osi) radijus zakrivljenosti je:

$$R_c = \frac{1}{2A} \quad (75)$$

Drugačiji, i nešto složeniji pristup, izračunavanja radijusa zakrivljenosti udarne fronte opisali su (Catanach i Hill, 2002; Jackson i Short, 2015). Taj je pristup korišten u implementiranju teorije detonacije temeljene na dinamici fronte detonacijskog vala (eng. *detonation shock dynamic* DSD) (Bdzil i ostali, 2002; Higgins, 2012) i uzima u obzir vremensku ovisnost i višedimenzionalnost toka detonacijskih produkata u blizini CJ točke. DSD teorija tretira detonaciju kao frontu čija je dinamika ovisna samo o karakteristikama fronte. Brzina detonacije, prema DSD, okomito na frontu detonacijskog vala (D_n) je funkcija jedino zakrivljenosti fronte (κ); $D_n = f(\kappa)$ (Slika 26) (Bdzil i Aslam, 2000).



Slika 26. Prikaz prostiranja detonacije prema teoriji dinamike fronte detonacijskog vala (Bdzil i Stewart, 2007)

Temeljni rezultat DSD teorije je da se detonacija prostire brzinom koja je funkcija zakrivljenosti udarne fronte (Stewart i Yao, 1998):

$$D_n = D_{CJ} - \alpha(\kappa) \quad (76)$$

gdje je D_n brzina detonacije okomito u odnosu na frontu, D_{CJ} brzina detonacije duž aksijalne osi naboja za dati promjer naboja, $\alpha(\kappa)$ funkcija zakrivljenosti fronte detonacijskog vala (κ).

Zakrivljenost fronte detonacijskog vala je lokalna zakrivljenost u pojedinoj točki na fronti vala. Pod zakrivljenošću se u matematici smatra vrijednost za koju neka krivulja (ili površina) odstupa u odnosu na ravninu. Primjera radi, zakrivljenost kružnice je jednaka recipročnoj vrijednosti radijusa ($\kappa=1/R$), što znači da se zakrivljenost povećava smanjenjem radijusa. Općenito se zakrivljenosti κ može povezati s radijusom zakrivljenosti udarne fronte R_c kod cilindričnog naboja jednadžbom (Higgins, 2012):

$$\kappa = \frac{\alpha}{R_c} \quad (77)$$

gdje je konstanta $\alpha = 1$ za dvodimenzionalnu geometriju (gdje je udarna fronta cilindrično zakrivljena), a $\alpha = 2$ za osno simetričnu cilindričnu geometriju (gdje je udarna fronta sferično zakrivljena).

Na temelju eksperimentalno dobivene zakrivljenosti udarne fronte, veza između zaostajanja i radijusa naboja ($L=f(R)$) može se opisati jednadžbom (Catanach i Hill, 2002):

$$L = - \sum_{i=1}^n a_i \ln \left[\cos \left[b \frac{\pi R}{2 d} \right] \right]^i \quad (78)$$

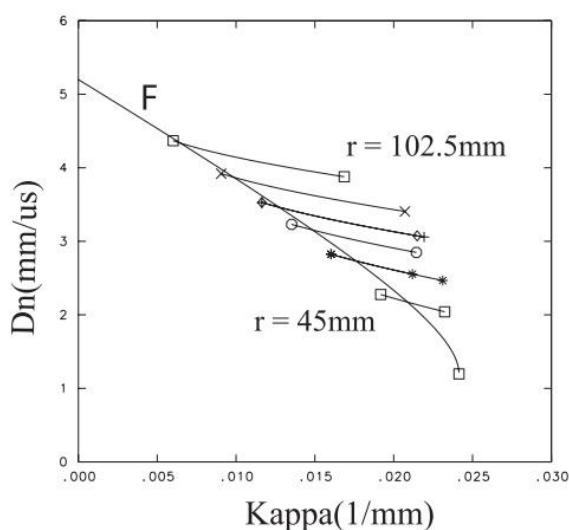
gdje su a_i i b konstante koje se određuju regresijskom analizom z - R eksperimentalnih podataka, dok n može imati vrijednost od 1 do 3, premda $n=1$ zadovoljavajuće opisuje eksperimentalne podatke.

Na temelju poznate ovisnosti $L=f(R)$, zakrivljenost udarne fronte κ se može izračunati primjenom jednadžbe (Catanach i Hill, 2002; Jackson, Kiyanda i Short, 2009):

$$\kappa = \frac{z''}{[1 + (z')^2]^{3/2}} + \frac{z'}{R \sqrt{1 + (z')^2}} \quad (79)$$

gdje su z' i z'' prva ($z' = dz/dR$) i druga ($z'' = d^2z/dR^2$) derivacija jednadžbe (52).

Ovisnost brzine detonacije ANFO eksploziva o promjeru naboja (Slika 27) ovisi i o zakrivljenosti; s smanjenjem promjera, pada brzina detonacije i povećava se zakrivljenost (Bdzil i ostali, 2002). S obzirom da se za isti eksplozivni naboj zakrivljenost, a time i brzina detonacije, mijenja s promjerom (tj. udaljenošću od centralne osi), krivulja F pokazuje zakrivljenost fronte duž aksijalne osi ($R=0$), dok krivulje kod pojedinih promjera naboja pokazuju promjenu D i κ s udaljenošću od aksijalne osi.



Slika 27. Primjer eksperimentalno dobivene ovisnosti brzine detonacije o zakrivljenosti kod ANFO eksploziva različitog radijuse naboja (Bdzil i ostali, 2002)

5.3. Određivanja parametara u zoni kemijskih reakcija

Zona kemijskih reakcija, tj. zona između von Neumannovog pika i površine gdje se završava razgradnja eksploziva, kod idealnih eksploziva iznosi par stotina mikrometara (tj. nekoliko desetaka nanosekundi), dok kod neidealnih eksploziva može iznositi i preko 20-ak mm (tj. par desetaka mikrosekundi). Tlak, temperatura, frakcija izreagiranog eksploziva, termodinamički parametri i razni drugi parametri se mijenjaju unutar zone. Prema ZND teoriji detonacije, parametri u CJ točki definiraju konačno stanje produkata, tj. stanje prije izentropske ekspanzije. Vrijednosti parametara u CJ točki (p , T , Q , u_p itd.) su zapravo detonacijski parametri koji karakteriziraju promatrani eksploziv.

Jasno je da je za razumijevanje detonacijskog procesa kod pojedinih eksploziva i za validaciju numeričkih modela za teorijsko izračunavanje detonacijskih parametara nužno poznavati parametre unutar reakcijske zone, odnosno poznavati kompletnu strukturu reakcijske zone. Osim ranije spomenutih ekstremnih uvjeta, koji otežavaju eksperimentalno određivanje detonacijskih parametara (kratko vrijeme, visok tlak i temperatura procesa), poseban problem predstavlja određivanje parametara von Neumannovog pika i same fronte udarnog vala, s obzirom da je njihovo vrijeme trajanja najčešće ispod jedne nanosekunde (Sućeska, 1995). Te parametre još uvijek nije moguće pouzdano izmjeriti.

Eksperimentalne metode za određivanje parametara detonacijske reakcijske zone mogu se podijeliti u dvije grupe; direktne i indirektne metode (Sućeska, 1995).

Prvu grupu čine direktne metode, kao što su određivanje brzine detonacijskih produkata (npr. metoda za određivanje brzine čestica elektromagnetskim osjetilima (engl. *electromagnetic particle velocity gauge method*) ili *flash x-ray* metodom) i određivanje tlaka detonacije (npr. pomoću manganskih i ugljičnih (engl. *carbon resistor*) osjetila tlaka). Zbog ograničenog „života“ osjetila (do 10 mikrosekundi), metoda direktnog određivanja tlaka detonacije nije prikladna za eksplozive koji imaju široku zonu kemijskih reakcija.

Drugu grupu čine tzv. indirektne metode. Ove metode se temelje na mjerenju parametara udarnog vala u inernom materijalu koji je u direktnom kontaktu s eksplozivom. Pritom se koriste materijali za koje je poznata Hugoniotova

adijabata, najčešće u ovisnosti brzine udarnog vala (u_s) o brzini čestica (u_p) u obliku:

$$u_s = C_0 + s u_p \quad (80)$$

gdje su C_0 i s konstante za dani materijal. Poznavanjem u_s - u_p ovisnosti, tlak detonacije se može izračunati ili preko brzine udarnog vala (u_s) ili preko brzine čestica (u_p) primjenom principa da su na granici površina eksploziv-inertni materijal tlak i brzina čestica jednaki (engl. *impedance matching principle*) (Pachman i ostali, 2017).

Najčešće korištena indirektna metoda uključuje mjerenje brzine čestica inertnog materijala neposredno uz površinu eksplozivnog naboja, na granici površina, kao što je, na primjer, mjerenje brzine slobodne površine metalne pločice (engl. *free surface velocity of metal flyers, flying plate test*) (Slika 28 gore). Pritom se uzima da je brzina čestica (u_p) jednaka polovici brzine slobodne površine ploče (mjerene elektro-kontaktним osjetilima ili brzom kamerom) (Sućeska, 1995):

$$u_p = \frac{u_{sp}}{2} \quad (81)$$

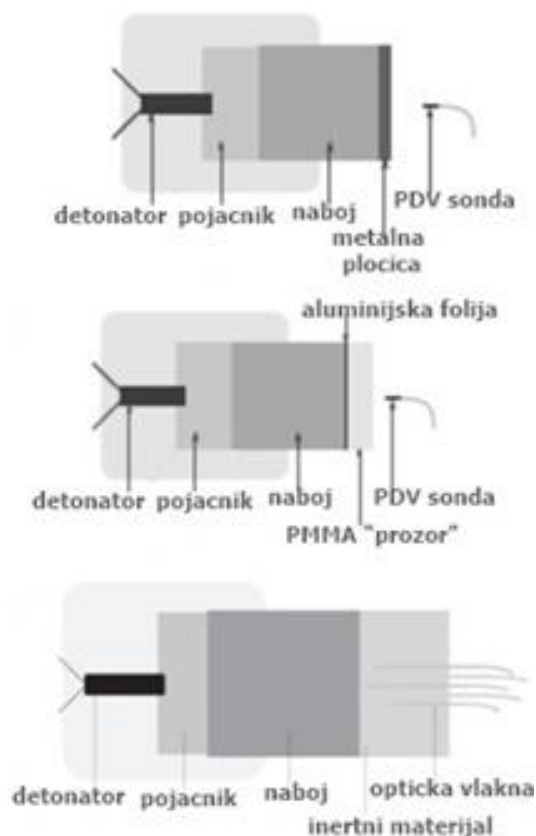
Tlak detonacije izračunava se primjenom zakona o očuvanju količine gibanja, primjenom Goransonove jednadžbe (Duff i Houston, 1955; Sućeska, 1995):

$$p = \frac{1}{2} u_{p,m} (\rho_0 D + \rho_{0,m} u_{s,m}) \quad (82)$$

gdje je $u_{p,m}$ brzina čestica u inertnom materijalu [m/s], $\rho_{0,m}$ početna gustoća inertnog materijala [g/cm³], $u_{s,m}$ brzina udarnog vala u inertnom materijalu [m/s].

Osim metalne pločice različitih debljina, može se koristiti i niz drugih inertnih i/ili optički transparentnih materijala, kao što su polimetil metakilat (PMMA), litijev fluorid ili voda. Za mjerenje brzine slobodne površine bilo kojeg inertnog materijala najčešće se koristi metoda laserske interferometrije, kao što su Fabry-Perot, VISAR i PDV (Künzel, Kucera i Pachman, 2017). Pritom se između eksploziva i inertnog materijala stavlja tanka aluminijska folija koja služi za reflektiranje laserske zrake (Slika 28 sredina).

Slična također često korištena indirektna metoda uključuje mjerenje brzine udarnog vala u inernom materijalu, najčešće u PMMA ili vodi (tzv. *aquarium test*), pomoću brze kamere ili optičkih vlakana kao osjetila (Slika 28 dolje). Ovom metodom mjeri se pozicija fronte detonacijskog vala u inernom materijalu iz koje se može izvući brzina udarnog vala (u_s). Preko u_s - u_p ovisnosti može se doći do tlaka detonacije ($p = \rho_0 D u_p$).



Slika 28. Shematski postav mjerenja brzine detonacije pomoću metalne pločice i PDV sonde (gore), PMMA optički transparentnog materijala i PDV sonde (sredina) i inernog materijala i optičkih vlakana (dolje) (Pachman i ostali, 2017)

Približna širina zone kemijskih reakcija može se odrediti iz poznatog (izmjenjenog) vremena trajanja reakcija i brzine čestica:

$$w_{RZ} = (D - u_p)t_{RZ} \quad (83)$$

gdje je w_{RZ} širina reakcijske zone [mm], t_{RZ} vrijeme trajanja reakcijske zone [μ s], u_p srednja vrijednost brzine čestica unutar reakcijske zone [m/s].

6. Ispitivanja i analiza ispitivanja

Eksperimentalni dio istraživanja podijeljen je na tri skupine ispitivanja (Slika 29). Svi dobiveni podatci ispitivanja, kao i njihova obrada i analiza, koriste se kao ulazni podatci za numeričko modeliranje Wood-Kirkwoodove teorije.



Slika 29. Plan ispitivanja

Cilj ispitivanja brzine detonacije i radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala gospodarskog ANFO eksploziva je određivanje njihove ovisnosti o promjeru eksplozivnog naboja i određivanje veze između tri parametra; R_o - D - R_c . Ta veza dalje se koristi pri razvoju modela brzine reakcija dekompozicije ANFO eksploziva u ovisnosti o tlaku i pri razvoju modela radijalne ekspanzije detonacijskih produkata. S obzirom na količinu ispitivanog eksploziva, brzine detonacije i radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala eksperimentalno su određeni terenskim ispitivanjem na poligonu Laboratorija za ispitivanje eksplozivnih tvari RGN fakulteta u Ljubešćici.

Termička karakterizacija ANFO eksploziva i određivanje parametara kinetičke razgradnje obavljeno je primjenom tehnika termičke analize (DSC i TGA). Tako dobiveni kinetički parametri (energija aktivacije i predeksponencijalni faktor) korišteni su za razvoj modela brzine reakcija koji uzima u obzir ovisnost brzine reakcija o temperaturi. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) obavljena je u suradnji s Fakultetom kemijskog inženjerstva i tehnologije, unutar Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku

tehnologiju. Termogravimetrijska analiza (TGA) ispitivanog ANFO eksploziva obavljena je u suradnji s Ludwig-Maximilian University of Munich za vrijeme kratkog studijskog boravka.

6.1. Materijali i oprema

Kroz naredno poglavlje naveden je i opisan sav potrošni materijal i oprema korištena pri terenskim i laboratorijskim mjerenjima.

6.1.1. Eksploziv

U sve tri skupine ispitivanja korišten je ANFO eksploziv istog proizvođača (Geotehna Varaždin d.o.o.), kako bi se smanjila mogućnost pogrešaka koje mogu prouzrokovati različita kvaliteta ulaznih sirovina, različiti sastav, način miješanja komponenata i homogenost. Korišten je granulirani ANFO eksploziv trgovačkog naziva Pakaex (Slika 30).



Slika 30. Pakaex eksploziv

Tablica 1 prikazuje značajke Pakaex eksploziva, prema specifikacijama proizvođača. Omjer amonijevog nitrata prema mineralnom ulju određen je u Laboratoriju za ispitivanje eksplozivnih tvari i iznosi 5,6% mineralnog ulja i 94,45 amonijevog nitrata. Gustoća eksploziva određena je prema normi HRN EN 13631-13:2004 i iznosi 0,873 g/cm³, dok je brzina detonacije određena prema normi HRN-EN 13631-14:2004 u čeličnim cijevima promjera 76/69 mm duljine 500 mm i iznosi 3017 ± 37 m/s, sve u Laboratoriju za ispitivanje eksplozivnih tvari, Rudarsko-geološko naftnog fakulteta.

Tablica 1. Teorijske značajke eksploziva Pakaex prema specifikaciji proizvođača

PAKAEX	
Nasipna gustoća eksploziva	$0,87 \pm 0,02$ g/cm ³
Brzina detonacije	3017 ± 37 m/s
Toplina eksplozije	3700 ± 100 kJ/kg
Obujam plinova	984 l/kg
Temperatura eksplozije	2194 °C
Prijenos detonacije	potpuni kontakt
Vodootpornost	nije vodootporan

6.1.2. Sredstva za iniciranje naboja

Pri mjerenju brzine detonacije i radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala korišteni su trenutni električni detonatori i pojačnik detonacije komercijalnog naziva APG 20 „Mini Booster“ (tvrtke Austin Powder GmbH) (Tablica 2). Trenutni električni detonatori sadrži 720 mg eksplozivnog pentritskog punjenja.

Tablica 2. Svojstva APG 20 pojačnika prema specifikaciji proizvođača (Dobrilović, Bohanek i Žganec, 2014)

APG 20	
Promjer	20 mm
Duljina	90 mm
Masa eksploziva	20 g
Ukupna masa	29 g
Gustoća naboja	>1500 kg/m ³
Brzina detonacije	>6500 m/s

6.1.3. Elektronički sat i optička vlakna

Za mjerenje brzine detonacije i radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala korištena je oprema dostupna u Laboratoriju za ispitivanje eksplozivnih tvari, Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta.

Brzina detonacije ANFO eksploziva mjerena je elektroničkim satom Explomet-Fo-2000, a radijus zakrivljenosti elektroničkim satom Explomet 2 (Slika 31). Oba elektronička sata su 6-kanalna, što omogućava registriranje prolaska detonacijskog vala u 6 mjernih točaka. Explomet-Fo-2000 može mjeriti brzine detonacije do 10 000 m/s, vremenske intervale između 0,1 μ s i 10 s, s točnošću $\pm 0,1 \mu$ s. Explomet 2, s druge strane, može mjeriti brzine detonacije do 15 000 m/s s točnošću od $\pm 0,01 \mu$ s. Optička vlakna (ili svjetlovodi) imaju promjer jezgre od 1 mm, odnosno 2,2 mm sa zaštitnom oblogom, te služe kao osjetila koja registriraju svjetlosni signal povezan s prolaskom detonacijskog vala.



Slika 31. Explomet-Fo-2000 (lijevo); Explomet 2 (sredina); optičko vlakno (desno)

6.1.4. Diferencijski pretražni kalorimetar (DSC)

Za termičku karakterizaciju ANFO eksploziva (određivanje temperatura i entalpija faznih prijelaza i razgradnje) korišten je diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC 823e (Slika 32), dostupan na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Uređaj radi u temperaturnom području od $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, s točnošću od $\pm 0,02\text{ }^{\circ}\text{C}$ i gotovo potpuno automatiziranim načinom rada. Brzine grijanja uzoraka (mase do 20 mg) se kreću od 0,01 K/min do 300 K/min, a brzine hlađenja tekućim dušikom od 0,01 K/min do 50 K/min.



Slika 32. Diferencijski pretražni kalorimetar, Mettler Toledo DSC 823e



Slika 33. Perkin Elmer TGA4000 (<https://www.perkinelmer.com/category/thermogravimetry-tga-instruments>)

6.1.5. Termogravimetrijska analiza (TGA)

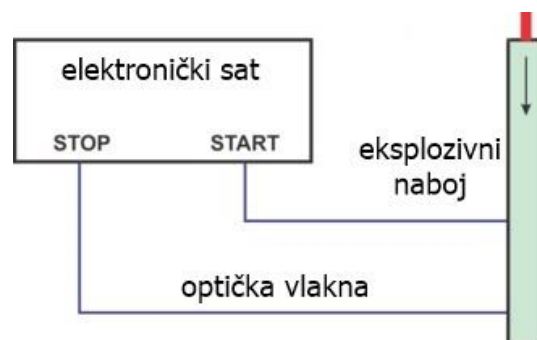
Osim DSC analize, u svrhu termičke karakterizacije ANFO eksploziva provedena je termogravimetrijska analiza, korištenjem uređaja Perkin Elmer, TGA4000 (Slika 33), na Ludwig-Maximilian University of Munich, u sklopu studijskog boravka tokom 2019. godine. Uređaj radi u temperaturnom području od sobne temperature do $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ na uzorcima do 1500 g mase ili 180 μl volumena.

6.2. Određivanje brzine detonacije

Cilj eksperimentalnog određivanja brzine detonacije ANFO eksploziva na više promjera je definiranje brzine detonacije kao funkcije promjera i duljine eksplozivnog naboja, s obzirom da je ovisnost brzine detonacije o promjeru naboja jedan od karakteristika neidealnog ponašanja. Tako dobivena ovisnost je kasnije temelj za kalibraciju modela brzine reakcija i validaciju Wood-Kirkwoodovog modela neidealne detonacije. Pri mjerenjima treba uzeti u obzir vrijeme potrebno za stabiliziranje detonacije, to jest udaljenost duž naboja od mjesta iniciranja do uspostave stabilna detonacije. Česti problem nastaje pri korištenju „prekratkih“ naboja u kojima se ne stabilizira brzina detonacije, te dobiveni rezultati mjerenja ne odgovaraju stabilnoj brzini detonacije za dani promjer naboja.

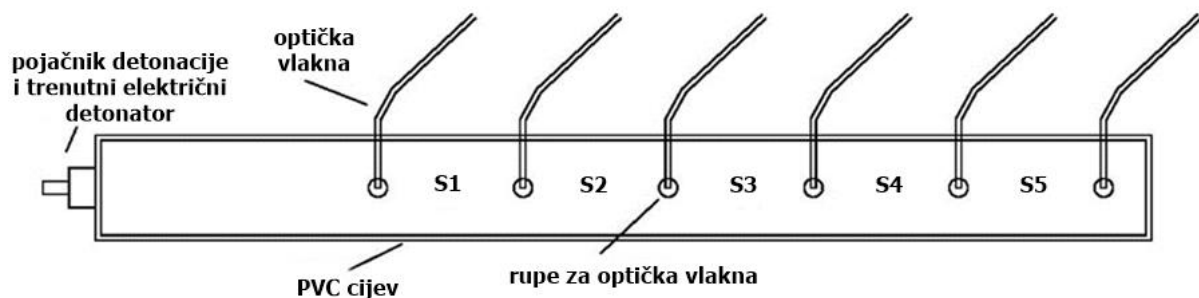
6.2.1. Elektrooptička metoda određivanja brzine detonacije i postav

U svrhu određivanja brzine detonacije ANFO eksploziva korištena je elektrooptička metoda koja uključuje elektronički sat i optička vlakna, opisana u ranijem poglavlju (poglavlje 5.1.). Ukratko, optička vlakna bilježe trenutak dolaska svjetlosnog signala koji prati detonacijski val, pri čemu su optička vlakna postavljena na unaprijed određenim poznatim udaljenostima. Elektronički sat mjeri vrijeme dolazak detonacijskog vala do pojedinog optičkog vlakna, a iz izmjerenog vremenskog intervala između dva vlakna i poznate udaljenosti izračunava se brzina kretanja detonacijskog vala, odnosno brzina detonacije. Slika 34 prikazuje shematski princip određivanja brzine detonacije.



Slika 34. Shematski prikaz principa određivanja brzine detonacije

Mjerenja su obavljena na nabojima s PVC oblogom, što se smatra laganim kućištem (Esen, 2004). Tako određena brzina detonacije direktno je usporediva s brzinom detonacije teorijski izračunatom pomoću termokemijskog koda EXPLO5. Utjecaj obloge, kao i interakcija s okolinom, nisu teme obrađene u ovom radu. Brzina detonacije određena je na pet promjera eksplozivnog naboja, redom 46 mm, 71 mm, 105 mm, 120 mm i 152 mm (Tablica 3). Za promjere manje od 100 mm, duljina naboja određena je tako da je omjer duljina/promjer = 10, dok je za promjere naboja veće od 100 mm duljina naboja iznosila 1000 mm. Dva naboja promjera 152 mm pripremljena su i na manjoj duljini od 600 mm. Nasipna gustoća eksplozivnog punjenja određena je za svaki naboj kao omjer mase eksploziva i unutarnjeg volumena cijevi, te varira od $0,85 \text{ g/cm}^3$ do $0,88 \text{ g/cm}^3$.



Slika 35. Shematski prikaz naboja za određivanje brzine detonacije na više segmenata

Duž mjernih naboja, pripremljene su provrte promjera 2,4 mm za pozicioniranje optičkih vlakana (Tablica 4). Prvo optičko vlakno na svim promjerima postavljeno je 100 mm od mjesta iniciranja, s obzirom da je cilj mjerenja odrediti stabilnu brzinu detonacije, a ne istražiti utjecaj iniciranja na uspostavu stabilne brzine detonacije. Kao što je već spomenuto, EXPLOMET Fo-2000 mjeri na šest kanala, te je sukladno tome moguće odrediti brzinu detonacijskog vala duž naboja na pet segmenata. Udaljenosti između dva susjedna optička vlakana (tj. duljina segmenata) variraju od promjera do promjera, ovisno o duljini eksplozivnog naboja.

Postav za određivanje brzine detonacije (Slika 35), udaljenosti između osjetila i udaljenost prvog osjetila od mjesta iniciranja i korišteni instrumenti su u skladu s zahtjevima norme za mjerenje brzine detonacije (HRN EN 13631-14:2004, 2004).

Tablica 3. Dimenzije i gustoće eksplozivnih naboja ANFO eksploziva korištenih za određivanje brzine detonacije

Materijal obloge	Vanjski promjer cijevi (mm)	Unutarnji promjer cijevi (mm)	Debljina stjenke cijevi (mm)	Duljina cijevi (mm)	Volumen naboja (cm ³)	Masa eksploziva (g)	Gustoća eksplozivnog punjenja (g/cm ³)
PVC	50,00	45,82	2,25	515,00	849,19	748,30	0,88
	50,34	46,31	2,11	499,00	840,50	719,10	0,86
	50,24	46,20	1,96	497,00	833,16	705,60	0,85
Sr. vrijednost	50,19	46,11	2,11	503,67	840,95	724,33	0,86
PVC	74,5	71,0	2,6	754,0	2981,9	2600,0	0,87
	75,0	71,7	2,3	756,0	3049,9	2650,0	0,87
Sr. vrijednost	74,79	71,32	2,43	755,00	3015,89	2625,00	0,87
PVC	109,3	104,4	3,0	1002,0	8570,9	7537,3	0,88
	109,5	107,8	3,0	1002,0	9140,2	7542,1	0,83
	109,5	102,1	2,8	1002,0	8208,5	7238,9	0,88
Sr. vrijednost	109,43	104,75	2,92	1002,0	8639,85	7439,43	0,86
PVC	124,9	119,7	2,7	908,0	10214,5	8650,0	0,85
	125,2	120,6	2,9	908,0	10375,6	8800,0	0,85
Sr. vrijednost	125,06	120,15	2,79	908,00	10295,08	8725,00	0,85
PVC	158,5	151,7	3,0	995,0	17988,7	15800,0	0,88
PVC	161,0	152,7	3,2	596,0	10911,9	9250,0	0,85
	162,0	151,2	3,5	612,0	10988,7	9700,0	0,88
Sr. vrijednost	161,50	151,94	3,33	604,00	10950,28	9475,00	0,87

Tablica 4. Duljine segmenta naboja ANFO eksploziva za određivanje brzine detonacije

Promjer (mm)	Duljina segmenta (mm)				
	S1	S2	S3	S4	S5
46	50	50	50	50	50
71	100	100	120	120	120
105	140	140	140	180	180
120	140	140	120	180	180
152_dulji naboj	170	170	170	170	170
152_kraći naboj	60	60	40	120	120

6.2.2. Rezultati mjerenja brzine detonacije

Brzina detonacije ANFO eksploziva određena je na pet različitih promjera naboja; 46 mm, 71 mm, 105 mm, 120 mm i 152 mm (Slika 36). Pri određivanju brzine detonacije na promjeru 46 mm nije došlo do uspostave stabilne detonacije. Detonacijski proces je prekinut nakon ~20 cm (Slika 37), što znači da je ovaj promjer ispod kritičnog (prema literaturnim podacima, kritični promjer iznosi između 62 mm (Souers i Vitello, 2004) i 77 mm (Jackson i Short, 2015)).



Slika 36. Primjer postava za mjerenje brzine detonacije u terenskim uvjetima



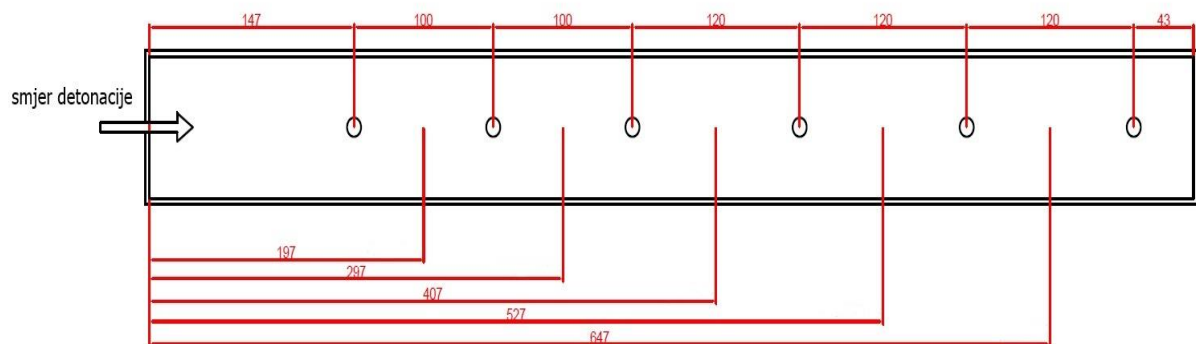
Slika 37. Primjer "prekida" detonacije kod eksplozivnog naboja početnog promjera 50 mm

Tablica 5 prikazuje rezultati eksperimentalnog određivanja brzine detonacije kod različitih promjera eksplozivnog naboja. S obzirom da uređaj mjeri vremenske intervale između dva susjedna optička vlakna, udaljenost pojedinog optičkog vlakna od mjesta iniciranja duž eksplozivnog naboja dobivena je slijednim zbrajanjem poznatih, unaprijed određenih, udaljenosti. Vrijeme dolaska detonacijskog vala do pojedinog optičkog vlakna dobiveno je sukcesivnim zbrajanjem izmjerenih vremenskih intervala.

Brzina detonacije (D) na pojedinom segmentu je izračunata kao omjer udaljenosti između dva susjedna optička vlakna (ΔL) i izmjerenog vremenskog intervala između ta dva osjetila (Δt).

$$D = \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad (84)$$

Kod prikaza ovisnosti brzine detonacije o udaljenosti od mjesta iniciranja (Slika 39) uzeto je da izmjerena brzina detonacije na pojedinim segmentima odgovara udaljenosti na polovice segmenta (Slika 38).



Slika 38. Shema određivanja udaljenosti od mjesta iniciranja na primjeru promjera 71 mm

Tablica 5. Izmjerene vrijednosti brzine detonacije ANFO eksploziva u ovisnosti o promjeru naboja i udaljenosti od mjesta iniciranja

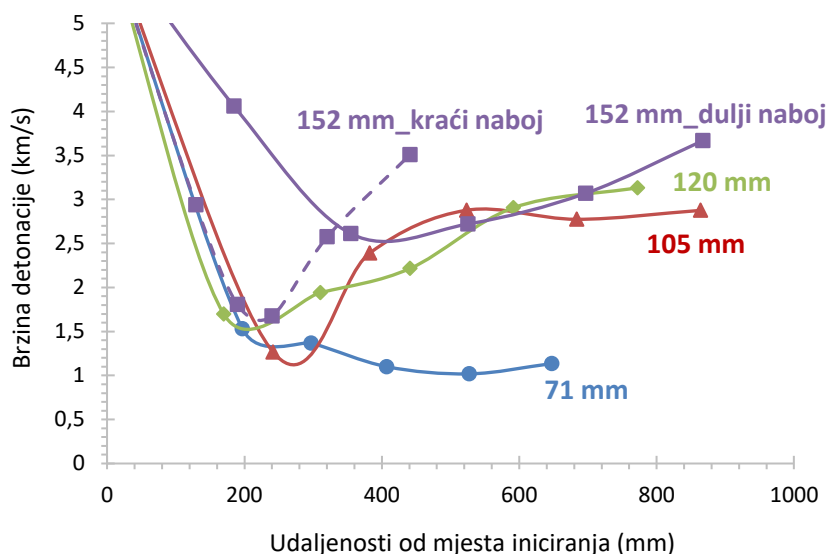
Promjer 71							
Udaljenost od mjesta iniciranja (mm)	Vrijeme (μs)	Brzina detonacije (km/s)	Vrijeme (μs)	Brzina detonacije (km/s)			
197	65,4	1,5304	70,8	1,4232			
297	138,6	1,3670	155	1,1849			
407	247,4	1,1002	238,9	1,4249			
527	365,9	1,0186	336,9	1,2309			
647	471,1	1,1356	427,5	1,3255			
Promjer 105							
Udaljenost od mjesta iniciranja (mm)	Vrijeme (μs)	Brzina detonacije (km/s)	Vrijeme (μs)	Brzina detonacije (km/s)			
242	111,2	1,2658	98,4	1,4285			
383	170,1	2,3917	145,6	2,9792			
523	219	2,8779	197,3	2,7286			
684	284	2,7749	262,2	2,7734			
864	346,9	2,8766	322,1	3,0134			
Promjer 120							
Udaljenost od mjesta iniciranja (mm)	Vrijeme (μs)	Brzina detonacije (km/s)	Vrijeme (μs)	Brzina detonacije (km/s)			
170	83,2	1,6972	86,9	1,6187			
311	155,7	1,9406	167,2	1,7493			
441	210,3	2,2163	222,4	2,1791			
592	272,4	2,9063	284,5	2,9033			
772	330,1	3,1330	342,2	3,1267			
Promjer 152_dulji naboj			Promjer 152_kraći naboj				
Udaljenost od mjesta iniciranja (mm)	Vrijeme (μs)	Brzina detonacije (km/s)	Udaljenost od mjesta iniciranja (mm)	Vrijeme (μs)	Brzina detonacije (km/s)	Vrijeme (μs)	Brzina detonacije (km/s)
185	41,75	4,0611	129	20,5	2,9385	23,6	2,5532
355	107,04	2,6122	190	33,7	1,8070	35,4	1,6883
526	169,86	2,7229	240	24,2	1,6752	15	2,6753
697	216,47	3,0710	321	46,9	2,5751	56,6	2,1252
867	271,86	3,6698	441	34,4	3,5096	37,5	3,2192

6.2.3. Analiza eksperimentalnih rezultata brzine detonacije

Analizom eksperimentalnih rezultata ovisnosti brzine detonacije o udaljenosti od mjesta iniciranja (Slika 39) uočava se ponašanje karakteristično za iniciranje detonacije udarnim valom kod manje osjetljivih eksploziva (Cudzilo i ostali, 1995). Naime, što je osjetljivost eksploziva na udarni val manja to će trebati više vremena (dulji put udarnog vala u eksplozivu) do uspostave stabilne detonacije. Nakon iniciranja ANFO eksploziva pojačnikom detonacije mase 20 grama (APG 20 „Mini Booster“), brzina detonacije naglo pada sve dok ne dođe do razvoja intenzivnijih kemijskih reakcija i u konačnici uspostave stabilnog detonacijskog procesa. Stabilni detonacijski proces, tj. konstantna brzina detonacije, postiže se na udaljenosti od približno 5 promjera naboja ($L/d \approx 5$) ovisno o promjeru naboja. Primjerice, kod naboja promjera 152 mm stabilna detonacija uspostavlja se nakon približno 800 mm, kod naboja promjera 105 mm nakon 550 mm. Kod kraćih naboja (600 mm) promjera 152 mm nije došlo do uspostave stabilne brzine detonacije, pa se ti rezultati nisu dalje uzimali u obzir pri analizi.

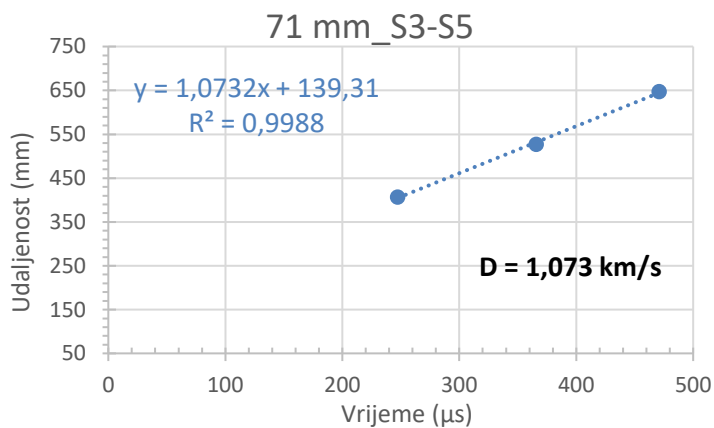
Treba naglasiti da udaljenost od mjesta iniciranja do uspostave stabilne detonacije ovisi o intenzitetu udarnog vala kojim se naboj inicira – što je tlak udarnog vala veći, udaljenost je manja. Primjera radi, Cudzilo i ostali (1995) su našli da se kod mješavine amonijeva nitrata (80%) i trinitroptoluena (20%) stabilna detonacija uspostavlja kod $L/d=2$ korištenjem pojačnika detonacije mase 100 g i kod $L/d=3$ korištenjem pojačnika detonacije mase 25 g.

Dobiveni rezultati (Slika 39) pokazuju da se stabilna brzina detonacije kod ispitivanih naboja postiže na udaljenostima od oko 10 promjera naboja. S obzirom na tu činjenicu te na činjenicu da je kritični promjer ANFO eksploziva iznimno veliki (62-75 mm), za dobivanje pouzdanih eksperimentalnih vrijednosti brzine detonacije potrebna je velika količina eksploziva.

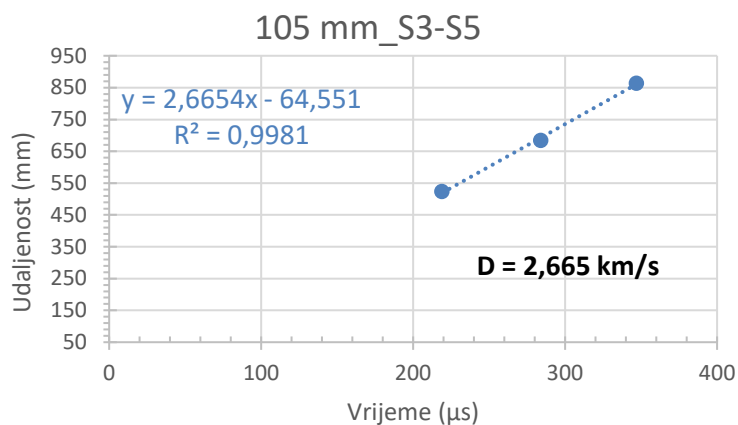


Slika 39. Prikaz promjene brzine detonacije ANFO eksploziva sa udaljenošću od mjesta iniciranja (Napomena: brzina detonacije u mjestu iniciranja je jednaka brzini detonacije pojačnika detonacije)

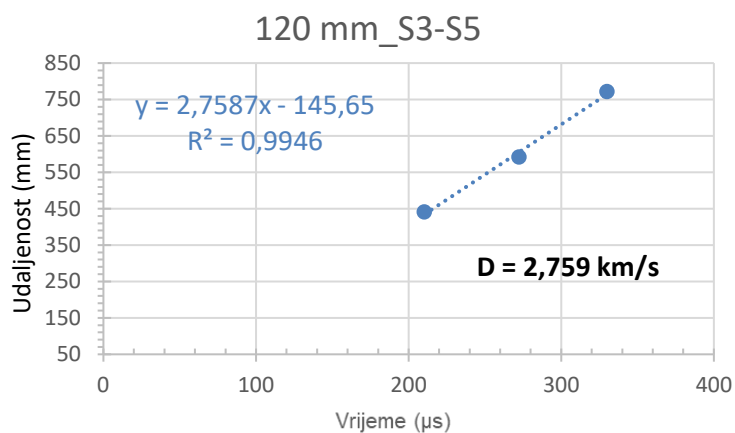
U cilju dobivanja što pouzdanije vrijednosti stabilne brzine detonacije u obzir se uzela činjenica da kod ispitivanih promjera ANFO eksploziva do stabiliziranja brzine detonacijskog vala dolazi tek iznad 400 mm, što iznosi 2,6 promjera na najvećem ispitivanom promjeru (152 mm) i 5,6 promjera na najmanjem ispitivanom promjeru (71 mm). Obavljena je analiza brzine detonacije na zadnja tri segmenta (S3-S5). Slika 40, Slika 41, Slika 42 i Slika 43 prikazuju prostiranje detonacijskog vala duž eksploziva u koordinatama pređeni put (x) - vrijeme (t), za naboj promjera 71 mm, 105 mm, 120 mm i 152 mm. $x-t$ podaci predstavljaju srednju vrijednost od 2 (odnosno 3) mjerenja. Premda ovisnost $x-t$ nije linearna sve do postizanja stabilne detonacije (u fazi rasta brzine detonacije s udaljenošću od mjesta iniciranja), pokazalo se da se $x-t$ ovisnost na zadnja tri segmenta, na kojima je manji prirast brzine, može aproksimirati pravcem čiji nagib daje vrijednost brzine detonacije na promatranim segmentima. Vrijednosti stabilne brzine detonacije određene na zadnja tri segmenta i na zadnjem segmentu naboja (Tablica 6) za svaki su promjer naboja veće nego kada se promatraju svih pet segmenata, ali vrlo zadovoljavajuće koreliraju s vrijednostima brzine dobivene izračunom Eyringovom jednačinom.



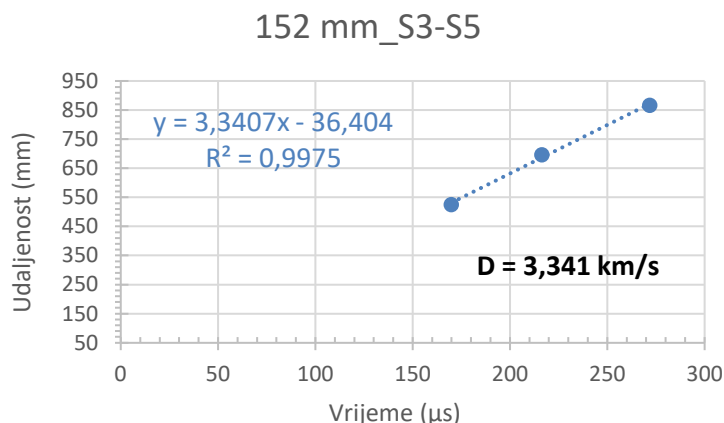
Slika 40. Prostiranje detonacijskog vala u x-t koordinatama na zadnja 3 segmenta za naboj promjera 71 mm



Slika 41. Prostiranje detonacijskog vala u x-t koordinatama na zadnja 3 segmenta za naboj promjera 105 mm



Slika 42. Prostiranje detonacijskog vala u x-t koordinatama na zadnja 3 segmenta za naboj promjera 120 mm



Slika 43. Prostiranje detonacijskog vala u x-t koordinatama na zadnja 3 segmenta za naboj promjera 152 mm

Tablica 6. Usporedba dobivenih vrijednosti brzine detonacije ANFO eksploziva s literaturnim podacima

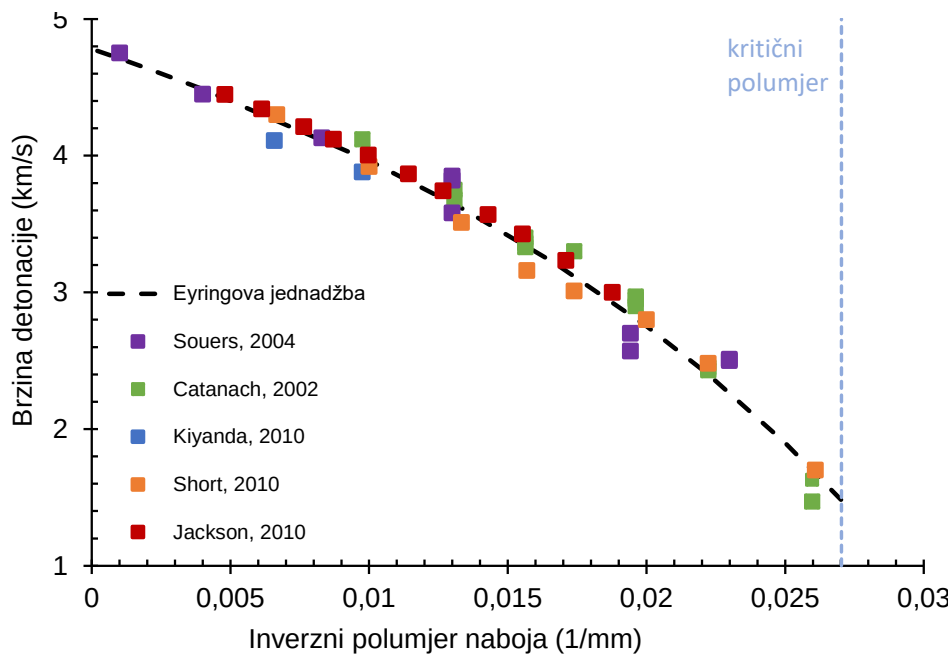
Brzina detonacije (km/s)				
Promjer naboja (mm)	Eyringova jednadžba ^(a)	Određeno iz x-t, (segmenti 1-5)	Određeno iz x-t, (segmenti 3-5)	Određeno iz x-t, zadnji segment (segment 5)
71	1,22	1,085	1,073	1,23
105	2,89	2,642	2,665	2,95
120	3,22	2,427	2,759	3,13
152	3,64	2,984	3,341	3,67
5000 ^(b)	4,78			
Legenda:				
a) Eyringova jednadžba opisuje literaturne eksperimentalne vrijednosti brzine detonacije, za ANFO gustoće 0,8 – 0,9 g/cm ³ (Slika 44)				
b) Izračunata idealna brzina detonacije kod $d \rightarrow \infty$ iznosi 4,78 km/s kod gustoće 0,8 g/cm ³ (prema termokemijskom računalnom kodu EXPLO5)				

Dobivene vrijednosti stabilne brzine detonacije u ovisnosti o promjeru naboja uspoređene su s eksperimentalnim vrijednostima navedenim u literaturi. Pri usporedbi korišteni su podaci više istraživačkih grupa: istraživačke grupe iz Los Alamos National Laboratory (Bdzil *i ostali*, 2002; Catanach i Hill, 2002; Jackson, Kiyanda i Short, 2010; Short *i ostali*, 2010), istraživačke grupe iz Lawrence Livermore National Laboratory (Souers i Vitello, 2004), kao i rezultati drugih istraživača (Kiyanda, 2010) (Slika 44). Navedene literaturne vrijednosti brzine detonacije odnose se na eksplozivne naboje gustoće od 0,8 g/cm³ do 0,92 g/cm³. Razlike u gustoći kao i razlike u karakteristikama korištenog amonijevog nitrata,

uzrok su stanovitog rasipanja brzina detonacija kod danog promjera naboja. U cilju daljnje usporedbe, literaturni rezultati za ovisnost brzine detonacije o promjeru naboja opisani su Eyringovom jednadžbom (Wood i Kirkwood, 1954):

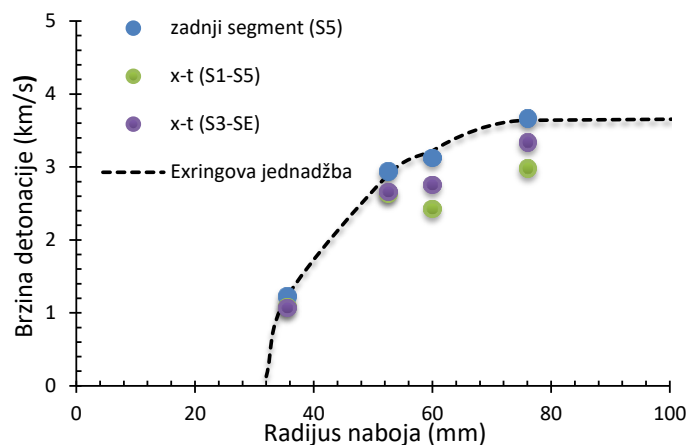
$$\frac{D}{D_{id}} = 1 - \frac{A}{R_0 - B} \quad (85)$$

gdje je D brzina detonacije kod polumjera R_0 . D_{id} je idealna brzina detonacije kod beskonačno velikog promjera izračunata pomoću EXPLO5 termokemijskog koda, te za ANFO eksploziv gustoće $0,8 \text{ g/cm}^3$ iznosi $4,78 \text{ km/s}$. Međutim, treba napomenuti da izračunata D_{id} raste s porastom gustoće, pa tako, na primjer, za ANFO gustoće $0,88 \text{ g/cm}^3$ idealna brzina detonacije iznosi $5,08 \text{ km/s}$, a ANFO gustoće $0,905 \text{ g/cm}^3$ iznosi $5,26 \text{ km/s}$. To daje porast brzine detonacije od 380 m/s za svakih $0,1 \text{ g/cm}^3$ porasta gustoće. Konstante A i B određene su regresijskom analizom eksperimentalnih vrijednosti brzina detonacije (Slika 44) i iznose $A = 14,27$ i $B = 16,33$, uz koeficijent korelacije $0,9813$.

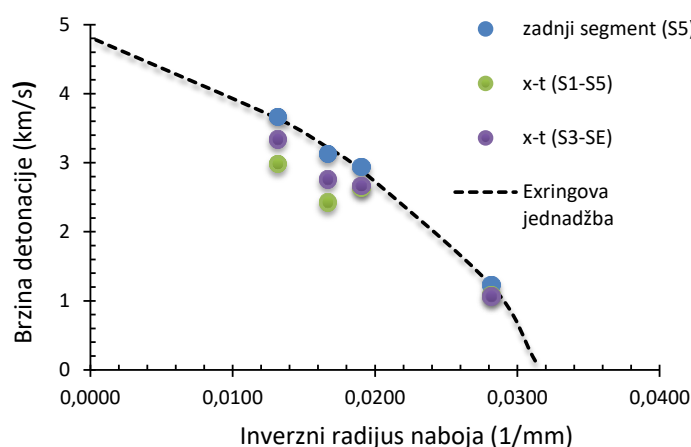


Slika 44. Literaturni podatci o ovisnosti brzine detonacije o inverznom polumjeru ANFO eksploziva

Tablica 6, Slika 45 i Slika 46 prikazuju konačne rezultate usporedbe dobivene ovisnost brzine detonacije o promjeru naboja. Očekivano, najbolje slaganje dobivenih vrijednosti brzine detonacije s literaturnim vrijednostima je na zadnjem (petom segmenta) koji je udaljen od mjesta iniciranja za oko $5 \cdot d$ i (350 mm-750 mm, ovisno o promjeru naboja) gdje je postignuta stabilna brzina detonacije. Ta brzina detonacije korištena u daljnjem radu pri izračunu radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala i pri kalibriranju parametara u modelu brzine reakcija. Vrijednosti brzine detonacije dobiveni na zadnja 3 segmenta (S3-S5) su nešto niže od vrijednosti za zadnji segment, što je potvrda da se stabilna brzina detonacije postiže tek kod $5 \cdot d$. S druge strane, vrijednosti brzine detonacije određeni iz nagiba $x-t$ pravca po cijeloj dužini naboja su značajno manje i odgovaraju području nestabilnih brzina detonacije.



Slika 45. Usporedba eksperimentalno dobivene ovisnosti brzine detonacije ANFO eksploziva o polumjeru u usporedbi s rezultatima drugih autora (Eyringova jednadžba)



Slika 46. Usporedba eksperimentalno dobivene ovisnosti brzine detonacije ANFO eksploziva o inverznom polumjeru u usporedbi s rezultatima drugih autora (Eyringova jednadžba)

6.3. Određivanje radijus zakrivljenosti fronte detonacijskog vala

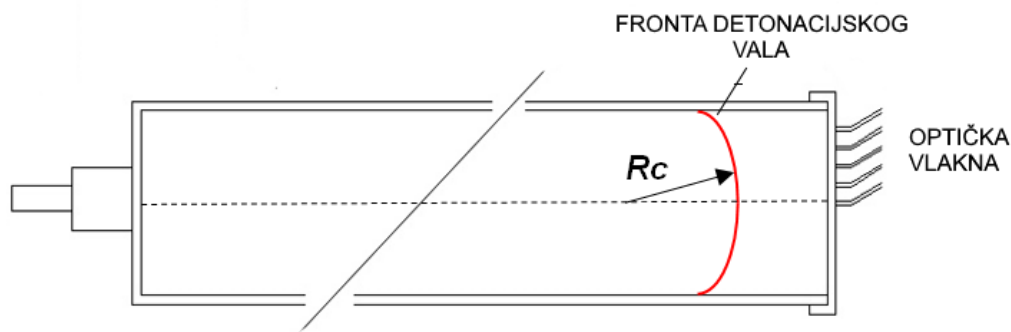
Za razliku od visoko-brizantnih eksploziva koji imaju skoro ravnu frontu detonacijskog vala, ANFO eksplozive karakterizira zakrivljenost fronte detonacijskog vala. Ta zakrivljenost posljedica je značajne radijalne ekspanzije produkata u zoni kemijskih reakcija i izraženija je što su kemijske reakcije razgradnje eksploziva sporije. Zakrivljenost fronte detonacijskog vala je ujedno i mjera neidealnosti eksploziva – što je veća zakrivljenost, eksploziv je neidealniji. Radijus zakrivljenosti fronte detonacijskog vala nije moguće izračunati teorijski nego se isti određuje eksperimentalno.

Cilj eksperimentalnog određivanja radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala ANFO eksploziva u funkciji promjera naboja je dobiti ulazne parametre u modelu radijalne ekspanzije produkata ($\omega = (D - u_p)/R_c$) te parametre nužne za izračun brzine kemijskih reakcija razgradnje ANFO eksploziva u funkciji tlaka. Ta dva modela, model radijalne ekspanzije detonacijskih produkata i model brzine kemijskih reakcija, ulazni su podatci za WK model neidealne detonacije.

6.3.1. Elektrooptička metoda određivanja radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala

Za određivanje radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala također je korištena elektrooptička metoda s optičkim vlaknima kao osjetilima koja registriraju vrijeme nailazak detonacijskog vala. Princip određivanja radijusa zakrivljenosti fronte sastoji se u sljedećem: ako se kod cilindričnog eksplozivnog vlakna optička vlakna (ili drugi tip osjetila) postave okomito na smjer prostiranja detonacijskog vala, onda će, zbog zakrivljenosti fronte, detonacijski val doći do pojedinih osjetila u različito vrijeme. Kod mjerenja elektronički sat, uređaj Explomet bilježi razliku vremena dolaska detonacijskog vala (vremenski interval) između dva susjedna osjetila koja su postavljena na poznatim udaljenostima. Na temelju poznate brzine detonacije i izmjerenog vremena zaostajanja detonacijskog vala izračunava se zaostajanje detonacijske fronte (u odnosu na centralnu os cilindričnog naboja) na pojedinim radijalnim udaljenostima, tj. dobiva se profil

detonacijskog vala. U literaturi je opisano nekoliko načina postavljanja optičkih vlakana (Pachman *i ostali*, 2016; Künzel *i ostali*, 2019) pri mjerenju radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala. U ovom radu korištena je opcija pokrivanja polumjera eksplozivnog naboja optičkim vlaknima, s time da je prvo optičko vlakno postavljeno u centralnoj osi naboja (Slika 47).



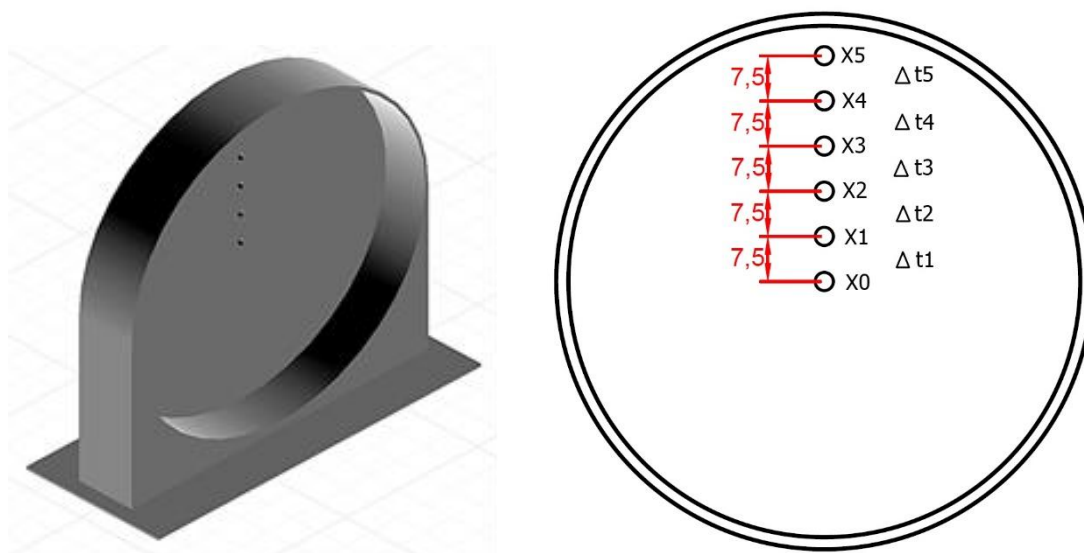
Slika 47. Shematski prikaz određivanja radijusa zakrivljenosti

Radijus zakrivljenosti fronte detonacijskog vala mjereno je na četiri promjera eksplozivnog naboja, redom 71 mm, 105 mm, 120 mm i 152 mm. Maksimalna duljina naboja iznosila je 1000 mm, kao i kod mjerenja brzine detonacije. Nasipna gustoća eksplozivnog punjenja izračunata je u rasponu od 0,76 g/cm³ do 0,86 g/cm³ (Tablica 7).

Za mjerenje vremena kašnjenja korišten je Explomet 2 koji mjeri na šest kanala. Optička vlakna su postavljena na radijalnim pozicijama (duž polumjera), počevši od centralne osi do vanjske površine naboja, tako da je između njih jednak razmak (Slika 48). Razmak između optičkih vlakana varira s promjerom naboja. Tako je kod naboja promjera 71 mm razmak 7,5 mm, kod naboja promjera 105 mm razmak je 10 mm, kod promjera naboja 120 mm razmak je 11 mm i na kraju kod promjera naboja 152 mm, razmak između optičkih vlakana je 14,5 mm. Radi veće preciznosti pozicioniranja optičkih vlakana i optičke izolacije, to jest sprječavanja ranijeg dolaska svjetlosnog signala do vlakna, izrađeni su držači optičkih vlakana. Držači za optička vlakna su izrađeni na *CraftBot* 3D printeru, dostupnom u Laboratoriju za ispitivanje eksplozivnih tvari, Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta. Shema držača i oznake pojedinih optičkih vlakana i njihovih pozicija prikazani su na Slika 48.

Tablica 7. Dimenzije i gustoća eksplozivnih naboja ANFO eksploziva korištenih za određivanje radijusa zakrivljenosti

Materijal obloge	Vanjski promjer cijevi (mm)	Unutarnji promjer cijevi (mm)	Debljina stijenke cijevi (mm)	Duljina cijevi (mm)	Volumen naboja (cm ³)	Masa eksploziva (g)	Gustoća eksplozivnog punjenja (g/cm ³)
PVC	75,1	71,8	1,8	750,0	3033,3	2600,0	0,86
	75,3	71,3	2,4	752,0	3000,0	2650,0	0,88
	75,1	71,7	2,0	752,0	3039,7	2500,0	0,82
Sr. vrijednost	75,16	71,59	2,08	751,33	3024,33	2583,33	0,85
PVC	109,21	104,9	2,5	1001,0	8649,5	7547,3	0,87
	110,95	115,4	3,5	1003,0	10496,1	7530,1	0,72
	110,22	106,7	3,4	999,0	8924,4	7300,9	0,82
Sr. vrijednost	110,13	108,99	3,12	1001,00	9356,66	7459,43	0,80
PVC	126,0	121,8	2,6	998,0	11630,2	8650,0	0,74
	125,0	120,8	2,8	1005,0	11514,5	8800,0	0,76
	124,0	120,1	2,7	998,0	11302,2	8725,0	0,77
Sr. vrijednost	124,99	120,89	2,71	1000,33	11482,29	8725,00	0,76
PVC	157,5	153,0	2,9	999,0	18359,8	15800,0	0,86
	158,5	151,7	3,0	995,0	17988,7	15500,0	0,86
Sr. vrijednost	158,00	152,35	2,97	997,00	18174,23	15650,00	0,86



Slika 48. Shema držača za optička vlakna (lijevo) i pozicije optičkih vlakana (desno) (napomena: x_i je radijalni položaj vlakna, Δt_i vrijeme kašnjenja dolaska detonacijskog vala između dva susjedna vlakna)

Slika 49 prikazuje primjer postava za određivanje radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala u terenskim uvjetima.



Slika 49. Primjer postava za određivanje radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala u terenskim uvjetima

6.3.2. Izračunavanje radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala na temelju rezultata mjerenja

Radijus zakrivljenosti fronte detonacijskog vala ANFO eksploziva određivan je na četiri različita promjera eksplozivnog naboja s laganom PVC oblogom, redom 71 mm, 105 mm, 120 mm i 152 mm (Tablica 8). Za svaki promjer eksplozivnog naboja obavljena su dva, odnosno tri, mjerenja vremenskih intervala između susjednih optičkih vlakana. S obzirom da uređaj mjeri vremenski interval zaostajanja svjetlosnog signala između dva susjedna optička vlakna (Δt_i), prvi korak u obradi rezultata je izračunavanje vremena zaostajanja svjetlosnog signala svakog optičkog vlakna u odnosu na optičko vlakno postavljeno duž centralne osi naboja (pozicija X_0 , Slika 48).

To je postignuto zbrajanjem vremenskih intervala između susjednih optičkih vlakana:

$$t^i = \sum_0^i \Delta t_i \quad (86)$$

gdje indeks i označava broj optičkog vlakna, a Δt_i je kašnjenje između i -tog i prethodnog vlakna. Na taj način dobiveni su podatci o vremenu zaostajanja fronte detonacijskog vala u funkciji radijalne udaljenosti za svaki korišteni promjer naboja (Tablica 9).

Tablica 8. Izmjerene vrijednosti vremena kašnjenja detonacijskog vala između dva susjedna optička vlakna

Promjer naboja (mm)	Udaljenosti između optičkih vlakana (mm)	Izmjereno vremenski interval (μs) između dva susjedna optička vlakna				
		Δt1	Δt2	Δt3	Δt4	Δt5
71	6,5	0,96	0,46	0,63	0,39	0,27
		1,51	1,46	1,72	1,04	0,21
Srednja vrijednost		1,24	0,96	1,18	0,72	0,24
105	10	0,53	0,37	0,65	1,08	1,77
		0,94	0,15	0,17	0,14	1,59
		0,78	0,47	0,69	0,73	2,76
Srednja vrijednost		0,75	0,33	0,50	0,65	2,04
120	11	1,02	1,30	1,42	0,35	1,33
		1,05	1,15	0,32	0,57	1,73
		1,14	0,18	1,33	0,39	1,53
Srednja vrijednost		1,07	0,88	1,02	0,44	1,53
152	14,5	0,63	0,66	0,71	1,62	0,45
		0,89	0,57	0,68	0,98	1,96
Srednja vrijednost		0,76	0,62	0,70	1,30	1,21

Napomena: Δt_1 je vremenski interval (kašnjenje) između središnjeg (X_0) i prvog osjetila (X_1), Δt_2 između drugog (X_2) i prvog osjetila (X_1) itd.

Tablica 9. Izračunato vrijeme zaostajanje fronte detonacijskog vala za svaki eksplozivni naboj korištenih promjera ANFO eksploziva

Promjer naboja (mm)	Vrijeme zaostajanja (μs)				
	t1	t2	t3	t4	t5
71	0,96	1,42	2,05	2,44	2,71
	2,51	3,97	5,69	6,73	6,94
	1,74	2,70	3,87	4,59	4,83
105	0,53	0,90	1,55	2,63	4,40
	0,94	1,09	1,26	1,40	2,99
	0,78	1,25	1,94	2,67	5,43
	0,75	1,08	1,58	2,23	4,27
120	1,02	2,32	3,74	4,09	5,42
	1,05	2,20	2,52	3,09	4,82
	1,14	1,32	2,65	3,04	4,57
	1,07	1,95	2,97	3,41	4,94
152	0,63	1,29	2,00	3,62	4,07
	0,89	1,46	2,14	3,12	5,08
	0,76	1,38	2,07	3,37	4,58
Promjer naboja (mm)	Radijalna udaljenost od centralne osi (mm)				
	X1	X2	X3	X4	X5
71	6,5	13	19,5	26	32,5
105	10	20	30	40	50
120	11	22	33	44	55
152	14,5	29	43,5	58	72,5

Zaostajanje fronte detonacijskog vala (izraženo u mm), kod pojedine radijalne pozicije, izračunava se iz poznate brzine detonacije (Tablica 6) i vremena zaostajanja fronte detonacijskog vala (Tablica 9):

$$L_i = D \cdot t_i \quad (87)$$

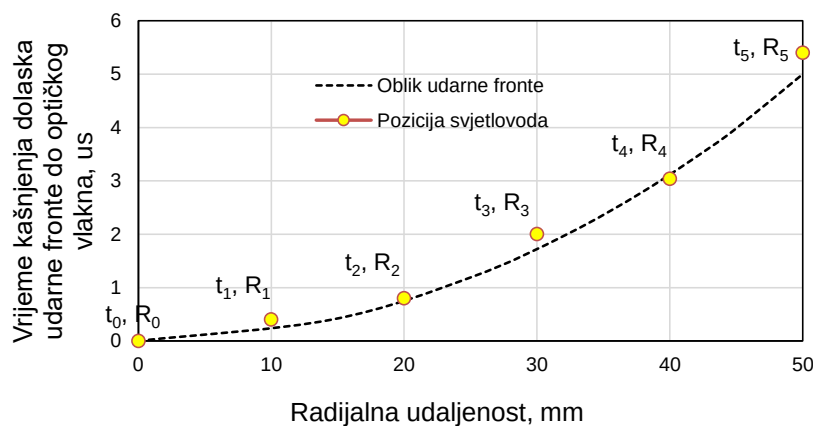
gdje je L_i – zaostajanje na poziciji X_i , D – brzina detonacije i t_i vrijeme zaostajanja.

Tablica 10 prikazuje rezultati izračuna zaostajanja fronte detonacijskog vala za sve ispitivane promjere eksplozivnog naboja.

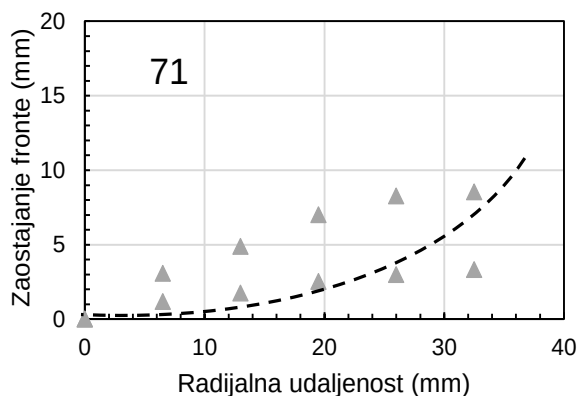
Tablica 10. Izračunato zaostajanje fronte detonacijskog vala za sve ispitivane promjere

Promjer naboja (mm)	Brzina detonacije	Zaostajanje fronte detonacijskog vala (mm)				
	(km/s)	L1	L2	L3	L4	L5
71	1,23	1,181	1,747	2,523	3,003	3,335
		3,089	4,885	7,002	8,282	8,540
Srednja vrijednost		2,135	3,316	4,762	5,642	5,938
105	2,95	1,561	2,651	4,565	7,745	12,958
		2,768	3,210	3,711	4,123	8,806
		2,297	3,681	5,713	7,863	15,992
Srednja vrijednost		2,209	3,181	4,663	6,577	12,585
120	3,13	3,189	7,254	11,694	12,788	16,947
		3,283	6,879	7,879	9,661	15,071
		3,564	4,127	8,286	9,505	14,289
Srednja vrijednost		3,346	6,087	9,286	10,652	15,435
152	3,67	2,311	4,733	7,338	13,282	14,933
		3,265	5,357	7,852	11,447	18,639
Srednja vrijednost		2,788	5,045	7,595	12,365	16,786

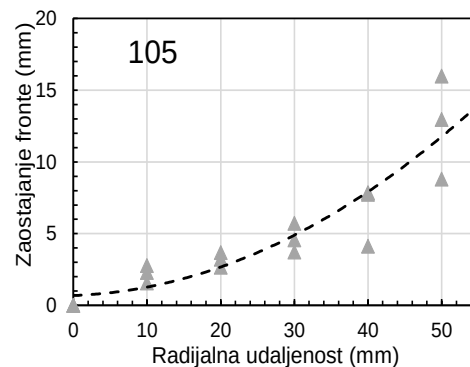
Na opisani način dobije se zaostajanje fronte detonacijskog vala u funkciji radijalne udaljenost (Slika 50). Daljnjom obradom (regresijskom analizom dobivenih rezultata) izračunava se radijus zakrivljenosti fronte (R_c) u funkciji promjera naboja. Slika 51, Slika 52, Slika 53 i Slika 54 prikazuje zaostajanje detonacijske fronte s radijalnom udaljenošću za svaki korišteni promjer eksplozivnog naboja.



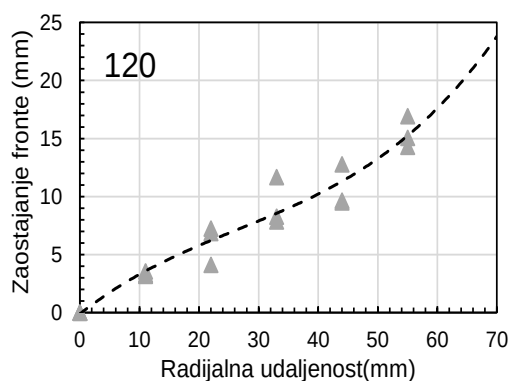
Slika 50. Prikaz zaostajanja fronte detonacijskog vala u funkciji radijalne udaljenost



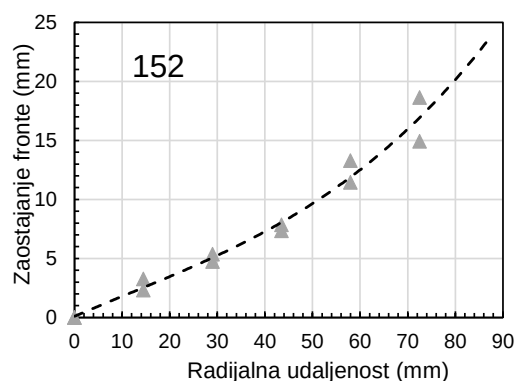
Slika 51. Zaostajanje detonacijske fronte sa udaljenošću od aksijalne osi za promjer naboja 71 mm



Slika 52. Zaostajanje detonacijske fronte sa udaljenošću od aksijalne osi za promjer naboja 105 mm



Slika 53. Zaostajanje detonacijske fronte sa udaljenošću od aksijalne osi za promjer naboja 120 mm



Slika 54. Zaostajanje detonacijske fronte sa udaljenošću od aksijalne osi za promjer naboja 152 mm

Dobiveni rezultati odnosa zaostajanja fronte i radijalne udaljenosti ukazuju na:

- prilično veliko rasipanje podataka i
- razliku profil *L-R* za naboj promjera 71 mm u odnosu na *L-R* profile kod ostalih naboja.

Rasipanje rezultata može biti uzrokovano brojnim faktorima; od nehomogenosti uzorka eksploziva i njegovoj značajnoj poroznosti do grešaka uzrokovanih pozicioniranjem optičkog vlakna (zbog vrlo kratkih vremena, do 15 mikrosekunda, male greške u pozicioniranju vlakna mogu uzrokovati značajno odstupanje u vremenu zaostajanja). Blagi pad zakrivljenosti prema rubu naboja kod promjera 71 mm može biti povezan s činjenicom da je brzina zvuka u PVC oblozi, kod tog naboja vrlo blizu brzini detonacije (oko 1,25 km/s), što dovodi do bržeg prostiranja detonacije uz rub naboja nego u unutrašnjem dijelu i do izravnjavanja fronte. Isto

tako, promjer 71 mm je u području kritičnog promjera ANFO eksploziva, zbog čega je i brzina detonacije na granici stabilnog odvijanja.

Na temelju ovisnosti zaostajanja fronte detonacijskog vala u ovisnosti o radijalnoj udaljenosti ($L=f(R)$), radijus zakrivljenosti fronte detonacijskog vala (R_c) dobiven je regresijskom analizom navedene ovisnosti. Primijenjena su dva pristupa, tj. dvije jednačbe za opisivanje zakrivljenosti fronte detonacijskog vala: kvadratna jednačba (Souers i Garza, 1998) i jednačba kružnice (Bogdanov i ostali, 2019) (<http://www.nlreg.com/circular.htm>):

$$\begin{array}{ll} \text{Kvadratna} & L = (aR^2 + bR^6) + c \\ \text{jednačba} & \end{array} \quad (88)$$

gdje su a , b i c konstante, a R radijalna udaljenost. Radijus zakrivljenosti u centralnoj osi eksplozivnog naboja ($R=0$) se izračunava jednačbom (Souers i Garza, 1998) (jednačba (75)):

$$R_c = \frac{1}{2a}$$

$$\begin{array}{ll} \text{Jednačba} & (X_p - X_c)^2 + (L_p - L_c)^2 = R_c^2 \\ \text{kružnice} & \end{array} \quad (89)$$

gdje je X_p – X koordinata točke (radijalna udaljenost, R); X_c – X položaj središta ($X_c=0$); L_p – Y koordinata točke; L_c – Y položaj središta; R_c – radijus kružnice.

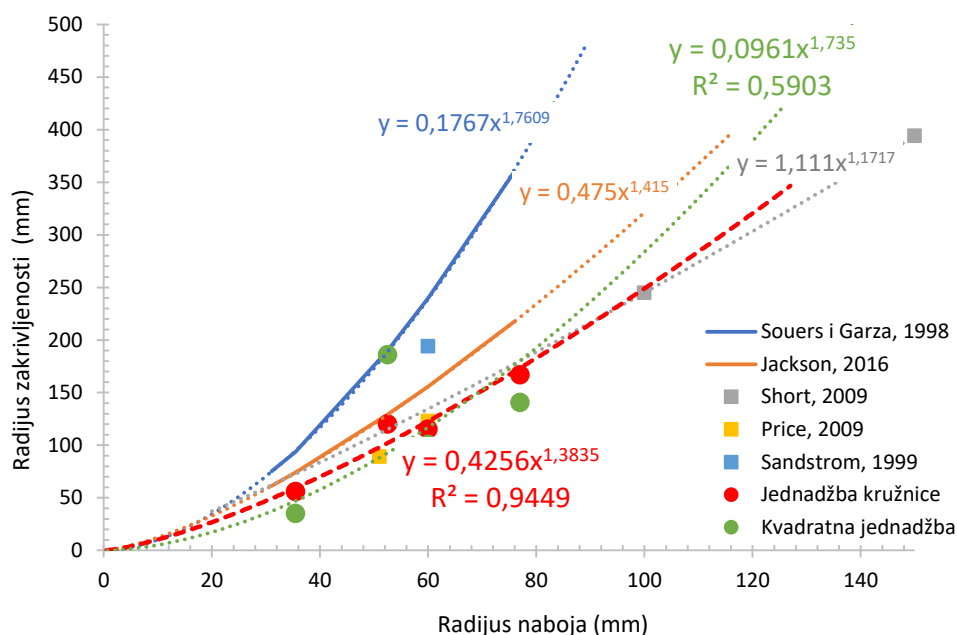
Vrijednosti radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala (Tablica 11) izračunate su regresijskom analizom obavljenom računalnim programom *CurveExpert* (free version).

Tablica 11. Izračunate vrijednosti radijusi zakrivljenosti kod različitih promjera naboja

d (mm)	Ro (mm)	1/Ro (1/mm)	D (km/s)	Radijus zakrivljenosti R_c (mm)	
				Jednačba kružnice (jednačba (89))	Kvadratna jednačba (jednačba (88))
71	35,5	0,02817	1,23	56	35
105	52,5	0,01905	2,95	120	186
120	60	0,01667	3,13	115	101
154	77	0,01299	3,67	167	140

6.3.3. Analiza eksperimentalnih podataka radijusa zakrivljenosti

Izračunate vrijednosti radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala uspoređene su s literaturno dostupnim podacima (Souers i Garza, 1998; Sandstrom *i ostali*, 1999; Price i Ghee, 2009; Jackson, 2016) (Slika 55).



Slika 55. Usporedba dobivenih vrijednosti radijusa zakrivljenosti za različite promjere naboja s literaturnim podacima

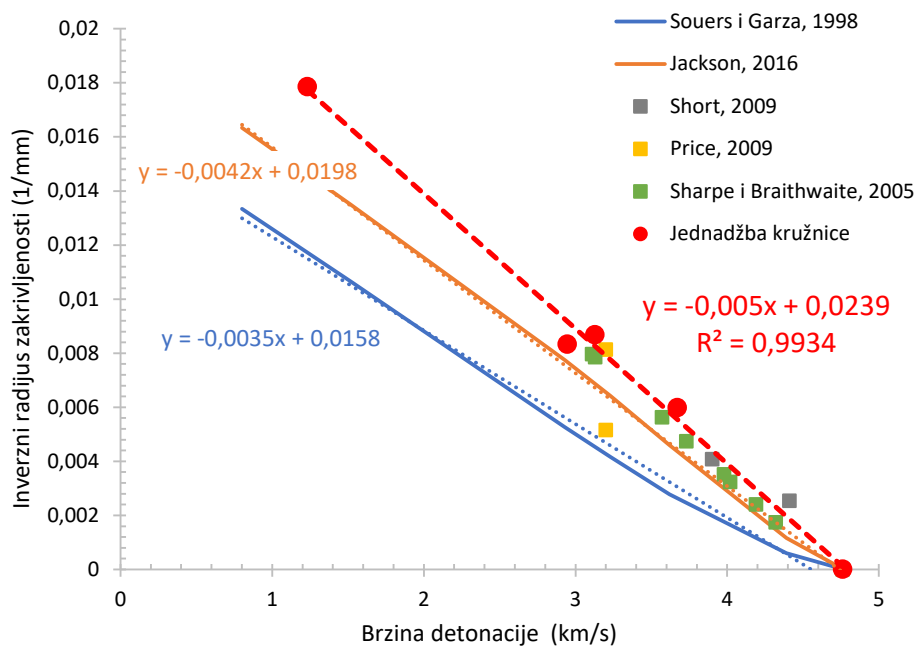
Vidljivo je da se vrijednosti radijusa zakrivljenosti izračunate primjenom jednadžbe kružnice dobro slažu s rezultatima drugih autora. Rezultati Souersa i Garze (jednadžba (43)) značajnije odstupaju od rezultata drugih autora, no to nije neočekivano jer autori koriste empirijsku jednadžbu za izračunavanje vrijednosti radijusa zakrivljenosti, pri čemu su konstante u jednadžbi kalibrirane korištenjem većeg broja eksploziva. Slaganje vrijednosti radijusa zakrivljenosti izračunatih primjenom kvadratne jednadžbe s rezultatima drugih autora također je dobro, no odstupanje kod promjera naboja 110 mm je značajno.

Treba napomenuti da zakrivljenost fronte detonacijskog vala često ne slijedi jednadžbu kružnice duž cijelog polumjera. Odstupanja su moguća na rubovima naboja (npr. kod naboja promjera 71 mm, Slika 51). Kako je za Wood-Kirkwoodov model neidealne detonacije potreban radijus zakrivljenosti fronte detonacijskog vala u centralnoj osi naboja, obje jednadžbe (jednadžba kružnice i kvadratna

jednadžba) korištene za opisivanje eksperimentalnih rezultata zaostajanje-radikalna udaljenost ($L-R$) zadovoljavaju. Jednadžba kružnice nešto bolje opisuje $L-R$ ovisnost (manje je rasipanje rezultata) i daje vrijednost determinacije (R^2) 0,9449 u odnosu na 0,5903 kada se primjeni kvadratna jednadžba. S obzirom na to, u daljnjem radu koristit će se vrijednosti R_c dobivene primjenom jednadžbe kružnice. Isto tako, s obzirom na relativno mali broj eksperimentalnih $L-R$ točaka, regresijska analiza uz primjenu jednadžbe kružnice je optimalno rješenje.

Regresijskom analizom dobivenih R_c-R_0 podataka (Tablica 11 i Slika 55) ovisnost radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala o radijusu eksplozivnog naboja za ANFO eksploziv, može opisati jednadžbom:

$$R_c = 0,4256 * R_0^{1,3835} \quad (90)$$

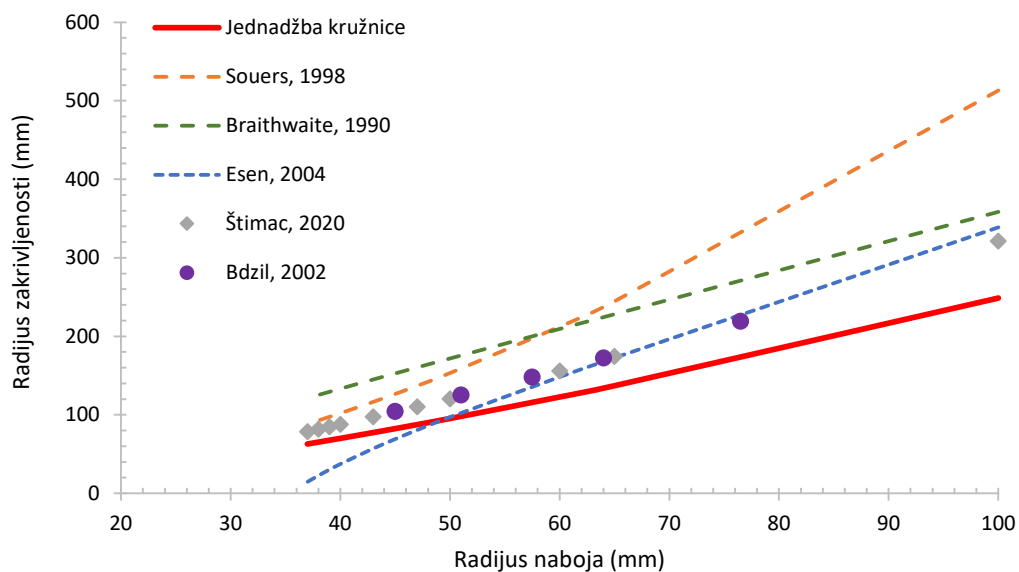


Slika 56. Ovisnost radijusa zakrivljenosti o brzini detonacije

Usporedbom izračunatih vrijednosti radijusa zakrivljenosti i izmjerene brzine detonacije s literaturnim podacima (Souers i Garza, 1998; Sharpe i Braithwaite, 2005; Price i Ghee, 2009; Short i ostali, 2009; Jackson, 2016) (Slika 56) određena je ovisnost radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala o brzini detonacije izražena kao:

$$R_c = -0,005 D + 0,0239 \quad (91)$$

Uobičajeno je pri numeričkom modeliranju neidealne detonacije, odnosno izračunavanju radijalne ekspanzije detonacijskih produkata, radijus zakrivljenosti fronte detonacijskog vala izraziti nekim analitičkim izrazom/jednadžbom, kao funkciju lakše mjerivih parametara. Najčešće se koristi veza radijusa zakrivljenosti s promjerom naboja i kritičnim promjerom (Kennedy, 1995; Souers i Garza, 1998) (jednadžba (43)), te veza s promjerom naboja i širinom zone (Kirby i Leiper, 1985) (jednadžba (44)). Konstante u tim jednadžbama određuju se regresijskom analizom eksperimentalno izmjerenih vrijednosti radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala. Tablica 12 i Slika 57 prikazuju detaljno usporedbu vrijednosti radijusa zakrivljenosti izračunatog korištenjem jednadžbe (90) i radijusa zakrivljenosti izračunatog nekom od jednadžbi predloženih u literaturi. Treba napomenuti da pri izračunavanju radijusa zakrivljenosti (Tablica 12) korišten kritični polumjer $R_f = 37$ mm, te širina zona x_{cj} prema jednadžbi (45) (Esen, 2004) i brzina detonacije iz Eyringove jednadžbe (85).



Slika 57. Usporedba vrijednosti radijusa zakrivljenosti dobivenog primjenom različitih jednadžbi u funkciji radijusa eksplozivnog naboja

U dostupnoj literaturi nema mnogo podataka o eksperimentalno dobivenim vrijednostima radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala ANFO eksploziva, posebice kod naboja većeg promjera (iznad 160 mm), te kod naboja promjera blizu kritičnom. U praksi se stoga često koriste empirijske jednadžbe (poput jednadžbe Souersa (43)) za procjenu vrijednosti radijusa zakrivljenosti u funkciji promjera naboja, što je manje nego idealno.

Eksperimentalno dobivena ovisnost R_o - R_c ANFO eksploziva u ovom radu pokazuje dobro slaganje s rezultatima drugih autora. Posebno je dobro slaganje s rezultatima autora iz Lawrence Livermore National Laboratory (Bdzil i ostali, 2002; Catanach i Hill, 2002; Jackson, Kiyanda i Short, 2011). Nadalje, kod svih autora vidljiv je blagi eksponencijalni rast radijusa zakrivljenosti s promjerom naboja (u ovom radu s jednadžbom kružnice eksponent iznosi 1,38).

Razlike u vrijednostima radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala koje navode različiti autori mogu se pripisati razlikama u karakteristikama korištenih ANFO eksploziva, točnosti metode određivanja radijusa zakrivljenosti kao i načinu obrade rezultata mjerenja. Najveće razlike, izražene u postotcima, su kod manjih promjera naboja, blizu kritičnog promjera gdje, uz navedene faktore, na točnost utječe i činjenica da kod nekih mjerenja detonacijski proces možda nije postigao stabilan. Vrijednost radijusa zakrivljenosti „govori“ o neidealnosti detonacijskog procesa. Što je manji radijus zakrivljenosti (tj. što je veća zakrivljenost), viši je stupanj neidealnosti. Obrnuto, što je veći radijus zakrivljenosti, fronta detonacijskog vala je bliža planarnom obliku i detonacija je bliže idealnoj.

Tablica 12. Radijusi zakrivljenosti izračunati primjenom različitih jednadžbi

	$\frac{R_o}{2R_c} = \alpha + \beta \frac{R_f}{R_o}$	$R_c = \alpha * R_o^\beta$		$R_c = \frac{1}{\alpha} (d - \beta x_{cJ})$		$R_c = \frac{2}{\kappa}$	
Ro	Souers, 1998 ^(a)	Štimac, 2020 ^(b)	Jednadžba kružnice	Braithwaite, 1990 ^(c)	Esen, 2004 ^(d)	Ro	Bdzil, 2002 ^(e)
	$\alpha = 0,0316$ $\beta = 0,178$	$\alpha = 0,475$ $\beta = 1,415$	$\alpha = 0,4256$ $\beta = 1,3835$	$\alpha = 0,5$ $\beta = 1,2$	$\alpha = 0,2666$ $\beta = 6,33$		
100	513,03	321,14	248,89	358,43	338,84	102,5	335,56
65	244,50	174,57	137,14	228,17	172,66	76,5	219,22
60	212,21	155,88	122,76	209,49	148,25	64	172,27
50	153,07	120,43	95,40	171,91	97,15	57,5	148,22
47	136,84	110,33	87,57	160,52	80,66	51	125,16
45	126,44	103,75	82,46	152,87	69,15	45	104,47
43	116,37	97,29	77,43	145,16	57,05		
40	101,91	87,82	70,06	133,44	37,33		
39	97,27	84,73	67,65	129,48	30,17		
38	92,72	81,67	65,26	125,47	22,62		
37	88,26	78,65	62,89	121,42	14,60		

Legenda:

- Konstante α i β određene na temelju veze R_c - R_o - R_f i eksperimentalnih vrijednosti radijusa zakrivljenosti za veći broj različitih eksploziva
- Konstante α i β dobivene regresijskom analizom eksperimentalnih rezultata (Jackson, Kiyanda i Short, 2010)
- Konstante α i β određene na temelju eksperimentalnih podataka (Leiper, Kirby i Hackett, 1985) za različite komercijalne eksplozive
- Konstante α i β dobivene su na temelju niza eksperimentalnih podataka za ANFO i emulzijske eksplozive raznih autora
- Eksperimentalno određene zakrivljenosti κ ANFO eksploziva blizu centralne osi preračunata u R_c preko zakonitosti da je R_c jednak omjeru konstante i zakrivljenosti za dani promjer (za cilindričnu aksijalnu geometriju konstanta 2)

6.4. Određivanje kinetičkih parametara

Direktno eksperimentalno određivanje modela brzine reakcija i njegovih parametara u uvjetima detonacije (temperatura od nekoliko tisuća stupnjeva, tlak nekoliko stotina kilobara i trajanje reda veličine mikrosekundi) je praktički nemoguće. Stoga se kinetički parametri najčešće određuju indirektno – kalibriranjem kinetičkih parametara modela brzine reakcija tako da reproduciraju pojedine eksperimentalno određene detonacijske parametre (npr. D , x_e , T_a , E_a itd.)

6.4.1. Određivanje kinetičkih parametara u modelu brzine reakcije ovisnom o tlaku

Brzinu reakcija razgradnje u zoni reakcija nije moguće eksperimentalno mjeriti zbog ekstremnih uvjeta odvijanja procesa (temperature nekoliko tisuća kelvina, vrijeme trajanja nekoliko desetaka mikrosekunda). Stoga se u praksi koriste metode procjene pojedinih kinetičkih parametara, a konačno kalibriranje konstanti u jednadžbama brzine reakcija obavlja se na način da se variranjem vrijednosti pojedinih konstanti u jednadžbi reproducira eksperimentalno određena ovisnost brzine detonacije o radijusu eksplozivnog naboja.

Za procjenu vrijednosti konstante k_P u modelu brzine reakcija ovisnom o tlaku (jednadžba (47)) primijenjen je pristup (Souers i Garza, 1998):

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_P (1 - \lambda) \left(\frac{p}{p_0} \right)^2$$

Na temelju analize rezultata mjerenja radijusa zakrivljenosti udarne fronte i širine zone kemijskih reakcija (x_e), autori su predložili jednadžbu za izračunavanje približna vrijednost konstante k_P (dane u teorijskom dijelu (66), (67) i (69)):

$$k_P = \frac{5D}{x_e \left(\frac{5p_{CJ}}{4} \right)^2}$$

$$x_e = \sigma R_o \left(1 - \frac{D}{D_\infty} \right)$$

$$\sigma = \frac{2,2}{\left(1 - \frac{D}{D_{\infty}}\right)^{\frac{1}{3}}}$$

gdje je D_{∞} idealna brzina detonacije (kod beskonačno velikog promjera), p_{CJ} tlak detonacije kod idealne detonacije izračunat EXPLO5 termokemijskim kodom, D brzina detonacije za dani promjer R_0 i x_e širina zone kemijskih reakcija kod promjera R_0 .

Osim gore navedenih jednadžbi, širina zone kemijskih reakcija izračunata je prema jednadžbi koja povezuje x_e s omjer izmjerene brzine detonacije na određenom promjeru i idealnom brzinom detonacije (Esen, 2004) (jednadžba (45)):

$$x_e = 0.4 \left[1 - \left(\frac{D}{D_{\infty}} \right)^2 \right]^{-0.8} \left(\frac{d}{2} \right) \left(1 - \frac{D}{D_{\infty}} \right)$$

Korištenjem eksperimentalno izmjerenih vrijednosti brzine detonacije u ovisnosti o promjeru naboja te vrijednosti brzine detonacije i tlaka kod idealne detonacije izračunata je vrijednost konstante k_P kod pojedinih promjera naboja (Tablica 13).

Tablica 13. Izračunate vrijednosti kinetičkog parametra k_P

Eksperimentalni podatci		EXPLO5_0,8 g/cm ³		x _e prema (Souers i Garza, 1998)			x _e prema (Esen, 2004)	
R ₀ (mm)	D (km/s)	D _∞ (km/s)	p _{CJ} (GPa)	σ	x _e (mm)	k _P (1/μsGPa ²)	x _e (mm)	k _P (1/μsGPa ²)
35,5	1,23	4,78	5,05	2,429	64,043	0,00241	11,139	0,013857
52,5	2,95			3,027	61,007	0,00605	11,811	0,031276
60	3,13			3,136	64,955	0,00604	12,967	0,030277
77	3,67			3,579	64,007	0,00719	14,582	0,031567

Izračunata vrijednost konstante k_P u oba slučaja, to jest načina računanja x_e , se povećava s porastom promjera naboja i brzine detonacije na tom promjeru. Dobivene vrijednosti širine zone kemijskih reakcija Souers i Garzinom jednadžbom su nekoliko puta veće od očekivanih, čak uzimajući u obzir dulje trajanje kemijskih reakcija kod ANFO eksploziva. Iz tog razloga su za daljnju analizu i prvi korak u kalibriranju modela brzine reakcija ovisnog o tlaku korištene vrijednosti konstante k_P dobivene preko Esenove jednadžbe širine zone.

U svom radu Souers i Garza (1998) napominju da k_P dobiven na ovaj način vrijedi za ostali set konstanti u modelu ovisnom o tlaku $B = 0$, $C = 1$ i $D = 2$. Konstanta k_P izračunata na ovakav način je samo procjena koja se koristi kao prvi korak pri detaljnom podešavanju konstanti u numeričkom modeliranju.

$$k_P = 0,03 \text{ 1/}\mu\text{sGPa}^2; B = 0; C = 1; D = 2$$

6.4.2. Određivanje kinetičkih parametara u modelu brzine reakcija ovisnom o temperaturi

Cilj termičkih analiza ANFO eksploziva je određivanje vrijednosti energije aktivacije i predeksponencijalnog faktora koji će se kasnije koristiti za podešavanje modela brzine reakcija ovisnog o temperaturi (koji će se implementirati u termokemijski kod EXPLO5). Proučavanje termički aktiviranih reakcija u čvrstom stanju najčešće se obavlja tehnikama termičke analize: termogravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).

6.4.2.1. Termička karakterizacija ANFO eksploziva

Za određivanje kinetičkih parametara u Arrheniusovoj jednadžbi za brzinu reakcija (jednadžba (62)):

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_T (1 - \lambda) \exp\left(\frac{-T_a}{T}\right)$$

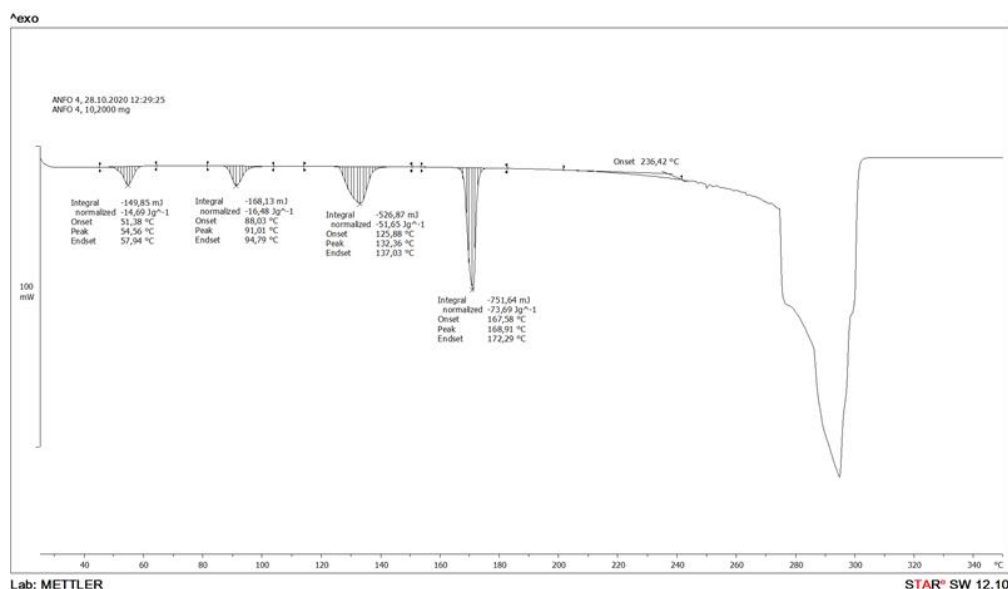
gdje je $T_a = E/R$, korištene su tehnike termičke analize, DSC i TGA.

Prvi korak u termičkoj analizi ANFO eksploziva je bio termička karakterizacija s glavnim ciljem identificiranja egzotermnih reakcija razgradnje.

DSC analiza ANFO eksploziva pokazuje postojanje četiri fazna prijelaza (Slika 58) kod temperatura:

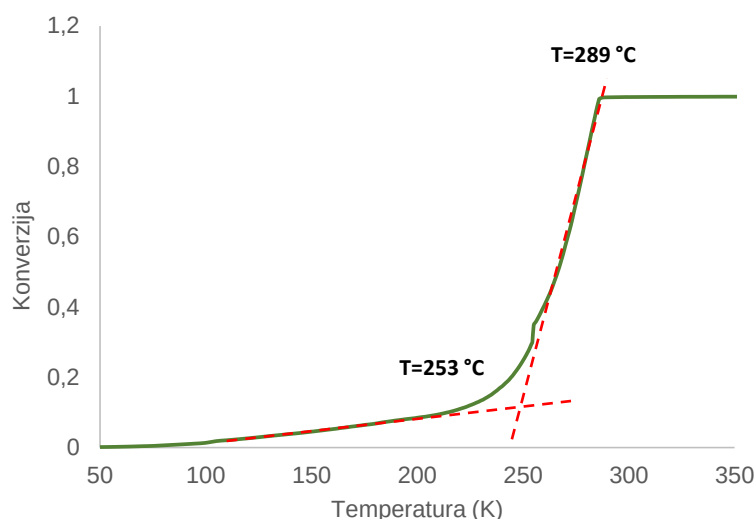
- 51,38°C – 57,94°C - prijelaz IV-V
- 88,03°C - 94,79°C - prijelaz III-IV
- 125,88°C - 137,03°C - prijelaz II-III
- 167,58°C - 172,9°C - taljenje

Temperature svih faznih prijelaza nađenih kod ANFO eksploziva, osim prijelaza IV-V, odvijaju se kod temperatura bliskih temperaturama faznih prijelaza kod čistog amonijevog nitrata. Fazni prijelaz IV-V je kod ANFO eksploziva pomaknut prema višoj temperaturi u odnosu na amonijev nitrat (za oko 20°C).



Slika 58. DSC termogram ANFO eksploziva (brzini grijanja 10 °C/min, masa 10,2 mg)

TGA analiza (Slika 59) pokazala je da u temperaturnom području od sobne temperature do 225°C nema nagle promjene mase, što je potvrda da endotermni pikovi na DSC termogramu odgovaraju faznim prijelazima (jer nisu praćeni promjenom mase).



Slika 59. TGA termogram ANFO eksploziva (brzina grijanja 10 °C/min, masa 10 mg)

Glavni endotermni pik na DSC termogramu u području 270°C – 310°C odgovara isparavanju rastaljenog amonijevog nitrata, koje je praćeno i termičkom razgradnjom. To potvrđuje i intenzivna promjena mase uzorka na TGA termogramu u području 250°C – 290°C. Mali gubitak mase u području do temperature taljenja (oko 170°C) odgovara razgradnji i sublimaciji u krutoj fazi, te isparavanju prisutne vlage, dok gubitak mase iznad 220°C odgovara promjenama u tekućoj fazi amonijevog nitrata.

Činjenica da se procesi isparavanja i razgradnje amonijevog nitrata preklapaju, otežava kinetičku obradu rezultata termičke analize i rezultira značajnim odstupanjem vrijednosti kinetičkih parametara od literaturnih vrijednosti (Oxley, Kaushik i Gilson, 1989; Oxley, Smith i Wang, 1994; Vyazovkin, Clawson i Wight, 2001).

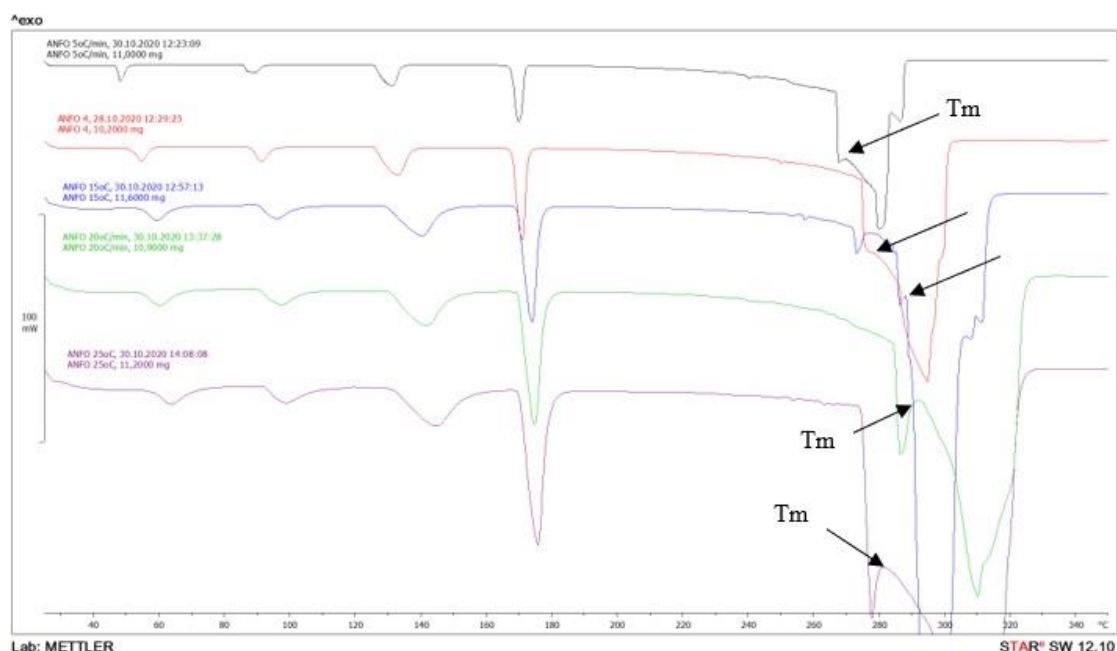
6.4.2.2. Kinetička obrada rezultata DSC analize ANFO eksploziva

Za izračunavanje kinetičkih parametara (E i k_T) termičke razgradnje ANFO eksploziva primijenjen je tzv. izokonverzijski „model free“ pristup. Taj pristup temelji se na izokonverzijskom načelu po kojemu je brzina reakcija kod konstantnog stupnja konverzije (λ) funkcija samo temperature (Starink, 2003; Vyazovkin i ostali, 2011):

$$\frac{d\lambda}{dt} = k(T) f(\lambda) \quad (92)$$

gdje je $k(T)$ konstanta brzine reakcije na temperaturi T , $f(\lambda)$ funkcija koja povezuje brzinu reakcije i stupanj konverzije, tj. model reakcijskog mehanizma.

Izračunavanje energije aktivacije primjenom navedenog pristupa moguće je iz DSC mjerenja kod kojih se određuje temperatura maksimuma egzotermnog pika kod nekoliko različitih brzina zagrijavanja. U svrhu izračunavanja kinetičkih parametara ANFO eksploziva obavljena su DSC mjerenja sa šest različitih brzina zagrijavanja uzoraka (5, 10, 15, 20 i 25 °C/min) u području temperature od 25°C do 350°C uz protok inertnog dušika od 40 ml/min. Kao rezultat dobivene su krivulje zagrijavanja iz kojih su očitane karakteristične temperature (Slika 60).



Slika 60. DSC termogrammi ANFO eksploziva kod različitih brzina grijanja

U području temperatura od 270°C do 310°C paralelno se odvijaju proces isparavanja i razgradnje amonijevog nitrata. Kako proces isparavanja dominira, na termogramu se uočava oštar endotermni pik. Međutim, unutar tog pika vidljiv je i lokalni egzotermni pik koji je povezan s egzotermnom razgradnjom. Taj pik je izraženiji kod većih brzina zagrijavanja (s obzirom da je udjel amonijevog nitrata koji ispari manji zbog kraćeg vremena procesa). Kinetička analiza je obavljena koristeći temperature maksimuma lokalnih egzotermnih pikova (T_m) u funkciji brzine zagrijavanja (

Tablica 14), sukladno izokonverzijskoj Flynn-Wall-Ozawinoj metodi (Ozawa, 1970; Flynn, 1983; Starink, 2003).

Za izračunavanje energije aktivacije (E) korišten je izokonverzijska metoda koju je predložio (Starink, 2003):

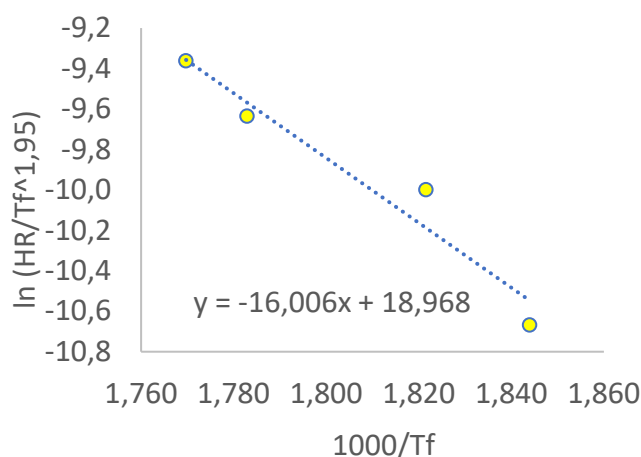
$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^{1.92}}\right) = -1.0008 \frac{E}{RT_m} + C_6 \quad (93)$$

Iz nagiba pravca $\ln(\beta/T_m^{1.92})$ vs. $(1/T_m)$ (Slika 61) energija aktivacije se izračunava jednadžbom:

$$E = -\text{nagib} * 1,0008 R \quad (94)$$

Tablica 14. Ovisnost temperature maksimuma lokalnog egzotermnog pika o brzini grijanja

Brzina zagrijavanja β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	$\ln(\beta)$	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	T_m (K)	$1/T_m$ (1/K)	$\ln(\beta/T_m^{1.92})$
5	1.609	269.16	542.31	1.844	-10.667
10	2.303	275.84	548.99	1.822	-9.998
15	2.708	287.75	560.90	1.783	-9.635
20	2.996	291.92	565.07	1.770	-9.361
25	3.219	281.47	554.62	1.803	-9.102



Slika 61. Ovisnost $\log(\beta/T_m^{1.92})$ o inverznoj temperaturi

Uz pretpostavku da reakcije slijede kinetiku prvog reda može se izračunati predeksponencijalni faktor primjenom jednadžbe (*Standard test method for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials using differential scanning calorimetry and the Flynn-Wall-Ozawa method*, 2005):

$$k_T = \frac{\beta_{sr} E \exp\left(\frac{E}{R T_{sr}}\right)}{R T_{sr}^2} \quad (95)$$

gdje je R univerzalna plinska konstanta (8,314 J/mol K), β_{sr} srednja vrijednost brzine zagrijavanja i T_{sr} srednja vrijednost temperature.

Izračunate vrijednosti energije aktivacije E i predeksponencijalnog faktora k_T iznose:

$$E = 133,2 \text{ kJ/mol}$$

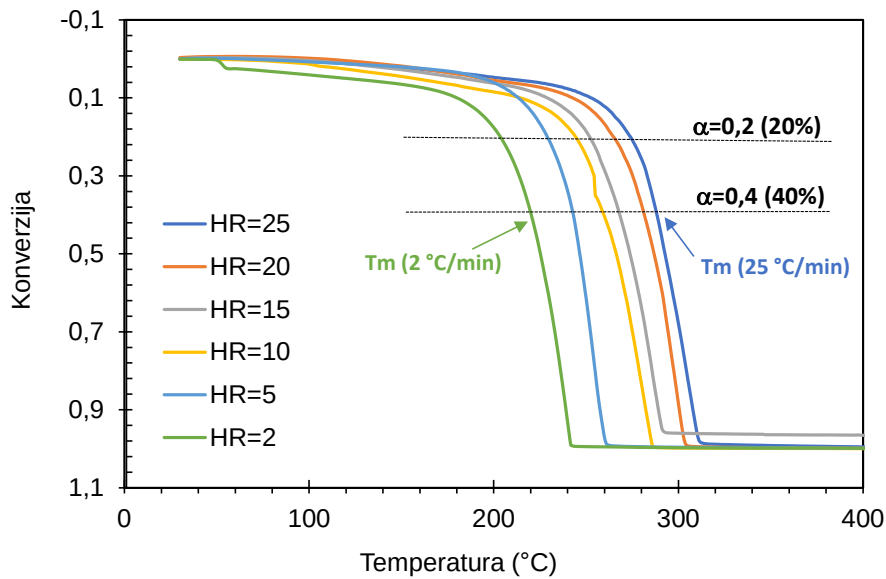
$$k_T = 4,28 \cdot 10^{10} \text{ 1/s}$$

$$T_a = 16021 \text{ K}$$

Dobivena vrijednost energije aktivacije usporediva je s vrijednostima koje su dobili Oxley, Smith i Wang (1994) ($E = 126,9 \text{ kJ/mol}$), dok je njihov predeksponencijalni faktor znatno niži ($k_T = 1,07 \cdot 10^9 \text{ 1/s}$). Pritom treba naglasiti da su eksperimentalni uvjeti DSC mjerenja bili različiti: u mjerenjima ovog rada korištena je nehermetički zatvorena aluminijska posudica i uzorak mase 10 mg, dok je u eksperimentima Oxley, Smith i Wang (1994) uzorak mase 0,5 mg bio zatvoren hermetički u staklenu kapilaru.

6.4.2.3. Kinetička obrada rezultata TGA analize ANFO eksploziva

TGA mjerenja su provedena na nekoliko različitih brzina zagrijavanja u rasponu 2 °C/min do 25 °C/min korištenjem otvorenih aluminijskih posudica za uzorke i s masom uzorka od oko 5 mg (Slika 62). Izračunavanje energije aktivacije iz TGA mjerenja odrađeno je primjenom izokonverzijske Flynn-Wall-Ozawine metode (Flynn i Wall, 1966), pri čemu se eksperimentalno određuje temperatura na TGA termogramu kod koje se postiže zadana konverzija.



Slika 62. TGA termogrammi ANFO eksploziva pri različitim brzinama grijanja

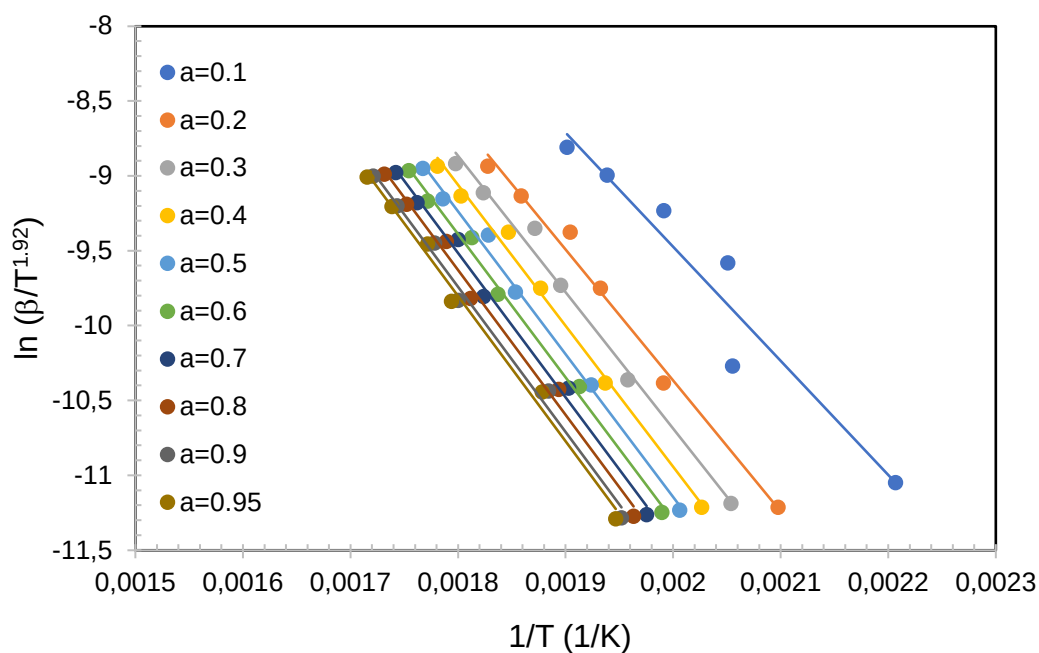
Na TGA termogramima su očitane vrijednosti temperatura kod različitim brzina zagrijavanja, kod kojih se postiže određeni (isti) stupanj konverzije (Slika 62). Crtanjem $\ln(\beta/T_m^{1.92})$ vs. $(1/T_m)$ ovisnosti za pojedine konverzije (Slika 63) dobivena je serija pravaca, temeljem čijeg se nagiba izračunava energija aktivacije E primjenom jednadžbe (94) i predeksponencijalni faktor k_T primjenom jednadžbe (95). Slika 64 prikazuje graf izračunatih vrijednosti energije aktivacije E u funkciji konverzije.

Vrijednost energije aktivacije iznad konverzije 0,4 se praktički više ne mijenja te izračunate vrijednosti za E i k_T iznose:

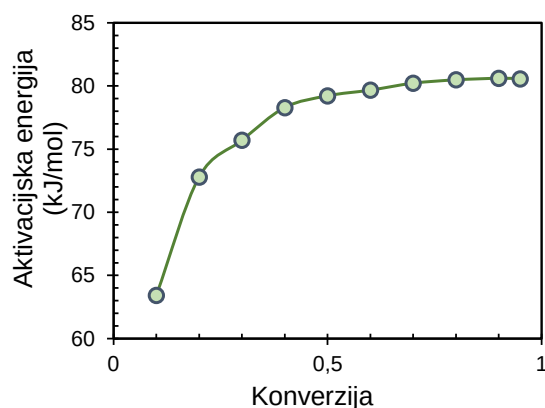
$$E = 89 \text{ kJ/mol}$$

$$k_T = 6,67 \cdot 10^5 \text{ 1/s}$$

$$T_a = 10704 \text{ K}$$



Slika 63. Ovisnost $\ln(\beta/T_m^{1.92})$ o inverznoj temperaturi kod različitih konverzija



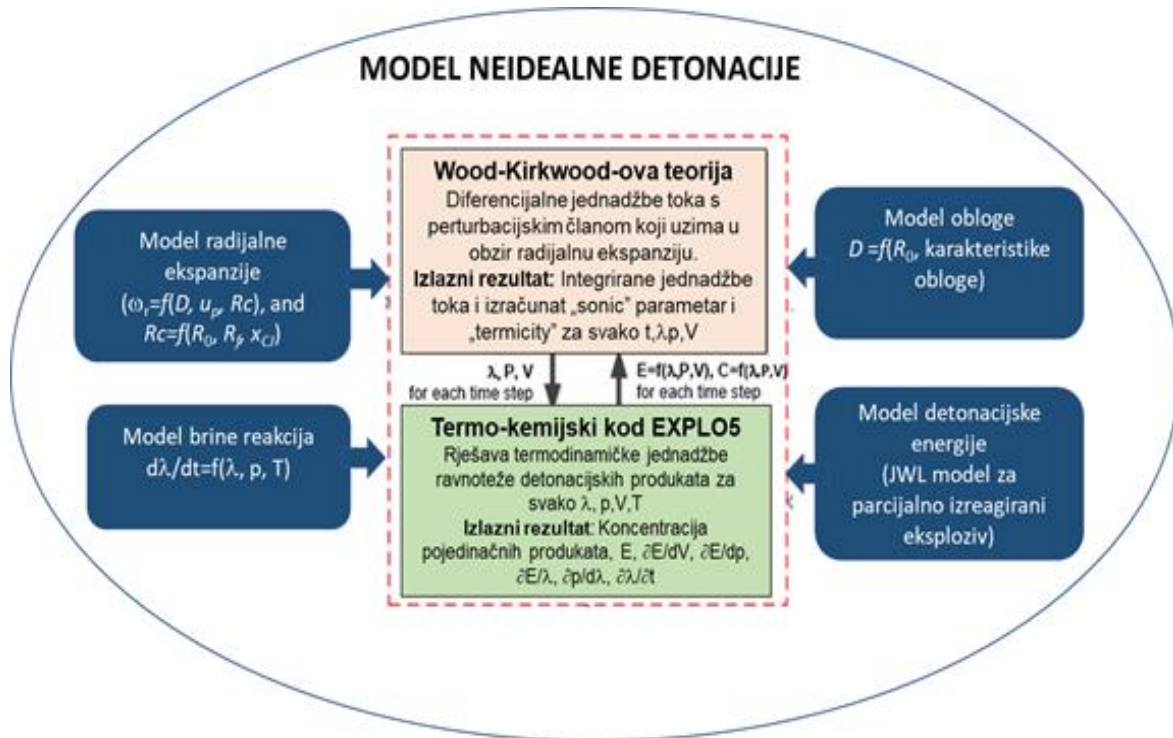
Slika 64. Ovisnost energije aktivacije o konverziji ANFO eksploziva

Vrijednosti energije aktivacije dobivene temeljem TGA mjerenja na malim uzorcima i u otvorenim posudicama mogu se, prema Vyazovkin, Clawson i Wight (2001), povezati s procesom „termičkog disocijacijskog isparavanja/sublimacije“ amonijevog nitrata, dakle ne odnose se na proces kemijske razgradnje. Razlog tome je činjenica da je gubitak mase uzorka u navedenim eksperimentalnim uvjetima kontroliran isparavanjem uzorka i njegovom pretvorbom u plinovito stanje. Vyazovkin, Clawson i Wight (2001) su u svom radu za proces „termičkog disocijacijskog isparavanja“ dobili vrijednosti vrlo bliske vrijednostima izmjerenim na Fakultetu za kemijsko inženjerstvo i tehnologiju ($E = 91,5 \text{ kJ/mol}$ i $k_T = 1,67 \cdot 10^7 \text{ 1/s}$).

7. Numeričko modeliranje neidealne detonacije ANFO eksploziva

Numeričko modeliranje neidealne detonacije heterogenih eksploziva, pogotovo ANFO eksploziva fokus je istraživanja znanstvenika zadnjih 20-tak godina. Nedvojbeno je da postoji potreba za unaprjeđenjem modela neidealne detonacije i razvijanjem modela koji će biti prediktivniji i manje se oslanjati na empirijske parametre nego postojeći modeli. Cilj je ovog istraživanja razviti poboljšani model neidealne detonacije temeljen na Wood-Kirkwoodovoj teoriji blago divergentnog toka i termokemijskom računalnom kodu EXPLO5 nadopunjen s nekoliko komponenti (Slika 65). Model će uključivati dva modela: poboljšani model brzine kemijskih reakcija i već prikazani model radijalne ekspanzije detonacijskih produkata. Takav integralni model neidealne detonacije bit će manje ovisan o empirijskim konstantama (više prediktivan) i dat će više informacija o zoni kemijske reakcije nego trenutno postojeći model. Prednost takvog modela bit će i mogućnost pouzdanijeg predviđanja radne sposobnosti gospodarskih eksploziva.

U prvom koraku, iz eksperimentalnih podataka određena je analitička veza brzine detonacije i promjera eksplozivnog naboja, kao i analitička veza radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala i promjera naboja (jednadžba (90)). Takav poboljšani model radijalne ekspanzije detonacijskih produkata korišten je zatim u procesu kalibriranja i „finog podešavanja“ konstanti modela brzine kemijskih reakcija ovisne i o tlaku i o temperaturi. U sljedećem koraku, validacija i valjanost kalibracije modela odrađena je usporedbom s literaturnim i eksperimentalnim podacima brzine detonacije, kao i usporedba s literaturnim podacima hidrodinamičkog modeliranja. Kao završni korak, odrađena je validacija i prikazane su mogućnosti i prednosti unaprijeđenog modela neidealne detonacije u modeliranju zone kemijskih reakcija.



Slika 65. Elementi modela neidealne detonacije

Tema ovog poglavlja je razvoj poboljšanog modela brzine reakcija koji uzima u obzir ovisnost o konverziji, tlaku i temperaturi, kalibriran na temelju eksperimentalnih podataka.

Interakcija Wood-Kirkwoodove teorije i EXPL05 objašnjena je detaljnije u Poglavlju 4.3.1., ali u kratkim crtama model funkcionira na sljedeći način: Wood-Kirkwoodove jednačbe se integriraju počevši od VNS do sonične točke ($C_0 = D - u_p$) za danu brzinu. Za svaki integracijski korak, to jest za svaku konverziju (λ) i p , T stanje, termokemijski kod izračunava:

- koncentraciju reakcijskih produkata,
- vrijednosti termodinamičkih funkcija (C , E , S , itd. = $f(\lambda, p, T)$) za svaki reaktant i produkt,
- ukupnu energiju (izreagirane i neizreagirane frakcije eksploziva),
- derivacije energije,
- druge parametre potrebne za integriranje jednačbi toka i određivanje sonične točke.

Numeričko modeliranje neidealne detonacije ANFO eksploziva

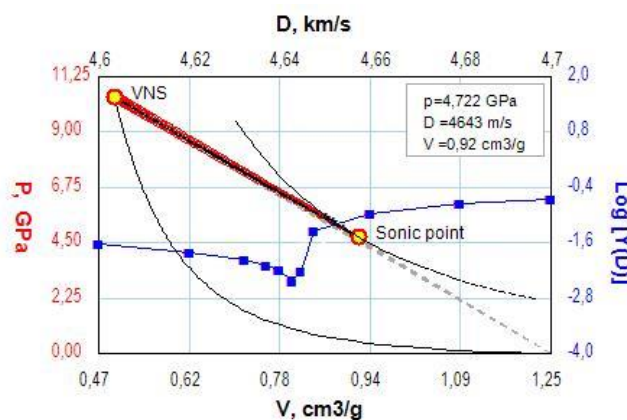
Ulazna brzina detonacije se mijenja dok se metodom minimizacije ne dođe do sonične točke, točke u kojoj su ispunjena oba sonična uvjeta (Fried, Howard i Souers, 1998; Esen, 2004; Sućeska, 2018).

Glavni rezultat ovakvog modela je izračunata stabilna detonacijska brzina (i drugi detonacijski parametri) korištenog eksploziva (u ovom slučaju ANFO eksploziva) za specificirani promjer naboja, detaljna struktura zone kemijskih reakcija (sastav produkata, T , p , u_p , itd. vs. vrijeme/udaljenost iza fronte udarnog vala) i energija raspoloživa za obavljanje mehaničkog rada (detonacijska energija).

Korištene komponente modela neidealne detonacije su

- jednažba stanja neizreagiranog eksploziva, čvrstih i plinovitih detonacijskih produkata
- termodinamička svojstva komponenti sustava (reaktanata i produkata) kao funkcije temperature
- model radijalne ekspanzije (ω)
- model brzine kemijskih reakcija/kinetički model ($d\lambda/dt$)

Treba naglasiti da ovakav model predviđa samoodrživu stabilnu brzinu detonacije kao funkciju naboja bez obloge, te ne opisuje fenomen iniciranja, niti interakciju detonacijskih produkata s okolinom. Slika 66 i Slika 67 primjeri su izračuna modela neidealne detonacije primjenom Wood-Kirkwoodove teorije dobiven EXPLO5 termokemijskim kodom za ANFO eksploziv gustoće $0,8 \text{ g/cm}^3$ na promjeru naboja 2 metra.



Slika 66. Određivanje samoprostiruće stabilne brzine detonacije ANFO eksploziva gustoće $0,8 \text{ g/cm}^3$ na $R_0=1000 \text{ mm}$

Numeričko modeliranje neidealne detonacije ANFO eksploziva

RESULTS OF CALCULATION:											
Composition of reactant											
			A m o u n t								
Reactant name			%	mol/kg							
ANFO (0.8 g/cm3)			100	12,07057285							
Brutto formula:		C(0,361) H(4,442) N(1,982) O(2,892)									
Reactant density			0,80000001	g/cm3							
Oxygen balance:			-0,9848949	%							
Energy of formation (at 298.15 K)			-4064,1794	kJ/kg							
Enthalpy of formation (at 298.15 K)			-4236,7712	kJ/kg							
Relative molar mass			82,8461075								
Explosive charge information											
Charge radius			1000	mm							
Radius of shock curvature			6018,68994	mm							
Radial velocity:			Wood & Kirkwood model								
Running parameters											
Initial burn fraction			0,005								
Maximum conversion between two steps			0,015								
Detonation velocity tolerance			10	m/s							
Kinetic equations											
Pressure-based model											
k=0,06, B=0, C=1, D=1,3											
PARAMETERS AT SONIC POINT											
Detonation parameters				Concentration of detonation products:							
Self-propagating detonation velocity =		4642,91797	m/s		(mol/mol of expl.)	(mol/kg of expl.)	(Mol %)	(Mass %)			
Detonation pressure =		4,72172976	GPa	H2O	2,17423415	26,24425236	61,605	47,376			
Heat of detonation =		-3878,2114	kJ/kg	N2	0,97790027	11,80381670	27,708	33,133			
Detonation temperature =		2849,33276	K	CO2	0,32219717	3,88910450	9,129	17,151			
Particle velocity =		1262,46667	m/s	CO	0,03296127	0,39786140	0,934	1,117			
Sound velocity =		3382,90088	m/s	H2	0,01751748	0,21144608	0,496	0,043			
Density of products =		1,08990002	g/cm3	NO	0,00182506	0,02202950	0,052	0,066			
Specific volume of products =		0,91751534	cm3/g	CH2O2	0,00150179	0,01812746	0,043	0,084			
Exponent 'Gamma' =		2,64158201		NH3	0,00054786	0,00661298	0,016	0,011			
Moles of gaseous products =		3,52931762	mol/mol EM	OH	0,00044989	0,00543048	0,013	0,009			
Moles of condensed products =		0	mol/mol EM	O2	0,00018274	0,00220578	0,005	0,007			
Mean Mw of gas =		23,4257755	g/mol								
Mean Mw of condensed prod. =		0	g/mol	Detonation driving zone parameters							
Mean Mw of all prod. =		23,4257755	g/mol	(between shock front and sonic point)							
Volume og gas at STP =		1041,84729	dm3/kg EM	Detonation driving zone width =				26,86658	mm		
Internal energy of products =		4663,1626	kJ/kg	Detonation driving zone duration time =				9,151012	µs		
Compression energy =		784,951294	kJ/kg	Reacted fraction at the sonic locus:							
Entropy of products) =		8,61930789	kJ/kg K	ANFO (0.8 g/cm3) =						0,997979	

Slika 67. Detaljni izračun neidealne detonacije ANFO eksploziva gustoće 0,8 g/cm³ (R₀=1000 mm) pomoću EXPLO5 termokemijskog koda

7.1. Jednadžbe stanja detonacijskih produkata i neizreagiranog eksploziva

Za opisivanje stanja plinovitih detonacijskih produkata korištena je Becker-Kistiakowsky-Wilsona jednadžba stanja (BKW) (jednadžba (35)) koja je ugrađena u termokemijski kod EXPL05:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + x e^{\beta x}$$

gdje je

$$x = \frac{K}{[V(T + \theta)^\alpha]} \quad K = \kappa \sum_{i=1}^N x_i k_i$$

Vrijednosti konstanti α , β , κ , θ i kovolumena i -tog detonacijskog produkta (k_i) dane su u bazi podataka plinovitih detonacijskih produkata (Sućeska, 2018) i na primjeru plinovitih produkata nekog CHNO eksploziva iznose (Tablica 15):

Tablica 15. Vrijednosti konstanti i kovolumena u BKW jednadžbi stanja korištene u EXPL05

Konstante	BKW EOS
α	0,5
β	0,38
κ	9,4
θ [K]	4120
Detonacijski produkti	Kovolumen [$1 \cdot 10^{-10}$ m]
H ₂ O	246
H ₂	110
O ₂	363
CO ₂	590
CO	390
CH ₄	479
CH ₂ O ₂	670
N ₂	392
NH ₃	405
NO	460

Stanje kondenziranih (tekućih i čvrstih) detonacijskih produkata i neizreagiranog čvrstog ANFO eksploziva opisano je Murnaghanovom jednadžbom stanja (jednadžba (34)):

$$p = \frac{1}{\kappa n} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^n - 1 \right]$$

gdje je V_0 molarni volumen produkata pri $p=0$ i $T=298$ K [Pa], κ inverzni volumni modul [Pa^{-1}], n derivacija volumnog modula po tlaku.

Parametri eksperimentalno dobivene Hugoniot udarne adijabate neizreagiranog eksploziva C_0 i s potrebni su da bi se izrazili κ i n . U slučaju ANFO eksploziva kao smjese, veliki problem predstavlja nedostatak eksperimentalnih podataka kao ulaz u Hugoniotovu udarnu adijabatu. U većini znanstvenih radova, udarna adijabata ANFO eksploziva se konstruira iz dostupnih eksperimentalnih podataka udarnih adijabata sastojaka smjese; poroznog amonijevog nitrata gustoće $0,86 \text{ g/cm}^3$ kao $u_s = 2.2 + 1.96u_p$ (u mm/ μs) (Dremin, Shvedov i Avdonin, 1970) i mineralnog ulja gustoće $0,837 \text{ g/cm}^3$ kao $u_s = 1.775 + 1.725 u_p$ (u mm/ μs) (Robbins *i ostali*, 2011).

U EXPLO5, uvrštene su vrijednosti parametara $n = 4,6$; $\kappa = 1.46 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ koje vrijede za ANFO eksplozive raspona početne gustoće ρ_0 od $0,8 \text{ g/cm}^3$ do $0,91 \text{ g/cm}^3$, a derivirane su na temelju jednadžbe udarne adijabate $u_s = 0.92 + 1.4 u_p$ (Esen, Souers i Vitello, 2005).

7.2. Termodinamičke funkcije neizreagiranog ANFO eksploziva

Za izračunavanje unutarnje energije i temperature udarnim valom komprimiranog sloja eksploziva, tj. kod danog p, V, T stanja, potrebno je poznavati vrijednost termodinamičkih funkcija (c_v, E, H) neizreagiranog ANFO u funkciji temperature.

Termodinamičke funkcije neizreagiranog ANFO eksploziva izvedene su iz entalpije čija je ovisnost o temperaturi opisana polinomom četvrtog stupnja (Xiong, 1985):

$$(H_T^0 - H_{298}^0) = c_1 + c_2T + c_3T^2 + c_4T^3 + c_5T^4 \quad (96)$$

$$c_p = c_2 + 2c_3T + 3c_4T^2 + 4c_5T^3 \quad (97)$$

Koeficijenti polinoma (c_1 - c_5) za ANFO eksploziv derivirani su na temelju literaturnih podataka o vrijednostima toplinskih kapaciteta (Stephenson, Bentz i Stevenson, 1955; Nagatani *i ostali*, 1967) za amonijev nitrat na temperaturama između 298 K i 415 K, te pretpostavci da je za $T > 1000$ K toplinski kapacitet konstantan:

$$c_1 = -13674 \quad c_2 = 369,28 \quad c_3 = 0,066585$$

$$c_4 = -1,24E-5 \quad c_5 = 8,278E-10$$

Korištenjem navedenih konstanti dobije se vrijednost entalpije u J/mol i toplinskog kapaciteta u J/mol K.

7.3. Model radijalne ekspanzije detonacijskih produkata

Wood-Kirkwoodova teorija zahtjeva poznavanje brzine radijalne ekspanzije produkata duž centralne strujnice u zoni reakcija, odnosno divergenciju toka u odnosu na idealni jednodimenzionalni tok. To je ujedno i jedan od glavnih problema pri numeričkom modeliranju neidealne detonacije. Detalji i karakter radijalnog toka mogu se dobiti rješavanjem 2D hidrodinamičkog problema, što je izuzetno komplicirano iz više razloga. Zbog toga je razvijen cijeli niz polu-empirijskih veza između fronte detonacijskog vala i promjera cilindričnog eksplozivnog naboja. Takve veze omogućuju zadovoljavajuću procjenu radijalne ekspanzije u slučaju male perturbacije u odnosu na planarni udarni val. Točnost takve procjene radijalne ekspanzije smanjuje se približavanjem kritičnom promjeru gdje je odstupanje od planarnog udarnog vala veće.

Prema Wood-Kirkwoodovoj teoriji, radijalna ekspanzija (ω_r) duž centralne os cilindričnog naboja izražena je kao veza detonacijske brzine (D), brzine čestica (u) i radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala (R_c) (jednadžba (38)). Pri tome, što je veća radijalna ekspanzija, manji je radijus zakrivljenosti i veći je stupanj neidealnog ponašanja. Parametri nužni za izračunavanje radijalne ekspanzije prema WK modelu, D i R_c , mogu se odrediti eksperimentalno ili procijeniti primjenom različitih empirijskih jednadžbi (Souers, 1997; Kennedy, 1998; Esen, 2004)

U ovom radu, korišten je WK model radijalne ekspanzije (jednadžba (18)), pri čemu je radijus zakrivljenosti određen eksperimentalno na način opisan u Poglavlju 6.3. Pri implementiranju modela radijalne ekspanzije u EXPLO5 kod korištena je analitička veza $R_c - R_0$ koja se temelji na dobivenim eksperimentalnim podacima (jednadžba (90)):

$$R_c = 0,4256 R_0^{1,3835}$$

Na ovaj način određeni radijus zakrivljenosti korišten je u svim izračunima u ovom radu.

7.4. Modeli brzine kemijskih reakcija razgradnje eksploziva u zoni kemijskih reakcija

Prema teorijama detonacije (ZND, WK), tokom detonacijskog procesa udarni val komprimira uski sloj eksploziva do von Neumannovog pika. Pritom se komprimirani sloj eksploziva zagrijava do visokih temperatura, koje iniciraju reakcije razgradnje. Brzina reakcija je ovisna o temperaturi na koju je sloj eksploziva zagrijan, a temperatura je, s druge strane, ovisna o brzini i tlaku udarnog vala. Kod heterogenih eksploziva, kao što je ANFO, iniciranje reakcija se odvija mehanizmom tzv. „vrućih točaka“ – lokalnih mjesta zagrijanih na visoke temperature (npr. adijabatskom kompresijom zračnih mjehurića) čak i kod nižeg tlaka. Eksperimentalno određivanje brzina reakcija u zoni kemijskih reakcija nije moguće pa se stoga pribjegava različitim metodama kalibriranja kinetičkih jednadžbi i konstanti u tim jednadžbama.

Zbog navedenog je model brzine reakcija, uz radijalnu ekspanziju produkata, jedan od ključnih problema kod numeričkog modeliranja neidealne detonacije primjenom Wood-Kirkwoodove teorije. Za opisivanje brzine reakcija razgradnje eksploziva u funkciji koncentracije, temperature i tlaka predloženo je nekoliko desetaka različitih jednadžbi (Peugeot i Sharp, 2002). Neke su se pokazale prejednostavne i nedovoljno točne, druge prekomplikirane i s previše podesivih konstanti. S obzirom na teorijsku podlogu većina jednadžbi su potpuno empirijske ili polu-empirijske, a samo je manji broj teorijski utemeljen.

U ovom radu ispitivano je nekoliko modela brzine reakcija:

- Jednostupanjske reakcije kod kojih brzina reakcije ovisi o tlaku i koncentraciji (PB model) (engl. *single-step pressure-based model*)
- Dvostupanjske reakcije kod kojih brzina reakcije ovisi o tlaku i koncentraciji (engl. *two-steps pressure-based model*)
- Jednostupanjske reakcije kod kojih brzina reakcije ovisi o temperaturi i koncentraciji (TB model) (engl. *single-step temperature-based model*)
- Dvostupanjske reakcije kod kojih brzina reakcije ovisi o tlaku, temperaturi i koncentraciji (TPB model) (engl. *two-steps pressure-and temperature-based model*)

Valjanosti modela ocjenjuje se na temelju mogućnosti modela da opiše eksperimentalno dobivene vrijednosti brzine detonacije u ovisnosti o promjeru, kao i usporedbom izračunatih vrijednosti drugih detonacijskih parametara u funkciji promjera naboja (npr. trajanje i širina sonične zone, itd.) s eksperimentalnim rezultatima i rezultatima hidrodinamičkog modeliranja dostupnih u literaturi.

Svi izračuni detonacijskih parametara su na gustoći ANFO eksploziva $0,8 \text{ g/cm}^3$, iako je srednja izračunata nasipna gustoća svih eksperimentalnih eksplozivnih naboja nešto veća (između $0,76 \text{ g/cm}^3$ do $0,88 \text{ g/cm}^3$, sa srednjom vrijednosti $0,82 \text{ g/cm}^3$). Međutim, najviše pouzdanih literaturnih eksperimentalnih podataka (korištenih za izračun srednje vrijednosti ovisnosti brzine detonacije o promjeru naboja Eyringovom jednadžbom), koji se koriste za usporedbu, kalibriranje i validiranje modela, je dostupno za ANFO eksploziv gustoće $0,8 \text{ g/cm}^3$.

7.4.1. Modeli brzine kemijskih reakcija ovisne o tlaku

Kinetičke parametre modela brzine reakcija ovisne o tlaku moguće je kalibrirati na nekoliko načina, ali uvijek je prisutan neki oblik eksperimentalnih podataka kao ulazni parametri. Tako na primjer, Lee i Tarver (1980) u I&G modelu kalibriraju konstante u hidrodinamičkim izračunima za što bolje opisivanje eksperimentalnog tlak-vrijeme profila. Kirby i Leiper (1985) također kalibriraju svoj model na temelju eksperimentalnih tlak-vrijeme profila u zoni reakcija i mjerenja odnosa brzine reakcija i tlaka. Neki od autora ((Park, Youn i Lee, 2017), (Yi, Nyberg i Johansson, 2018) i (Souers, 1998)) koriste sličnu metodologiju kao i u ovom radu, kalibriranje konstanti brzine reakcije na temelju eksperimentalnih podataka radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala.

Većina modela neidealne detonacije bazira se upravo na modelu brzine reakcija ovisne o tlaku, što zbog svoje jednostavnosti, što zbog mogućnosti modeliranja udarnog iniciranja kemijskih reakcija, pogotovo primjenom dvostupanjskih modela u kojima prvi član opisuje „vruće točke“, a drugi reakcije u masi.

7.4.1.1. Kalibriranje konstanti jednostupanjskog modela brzine reakcija ovisne o tlaku i analiza utjecaja modela na $D-1/R_0$ ovisnost

Jednostupanjske reakcije kod kojih brzina reakcije ovisi o tlaku i koncentraciji (engl. *pressure based model*, PB model) često se koristi pri modeliranju stabilne detonacije u modelima neidealne detonacije. Njegova prednost je u tome što ima mali broj podesivih parametara. Brzina reakcije prema ovom modelu je dana jednadžbom (48):

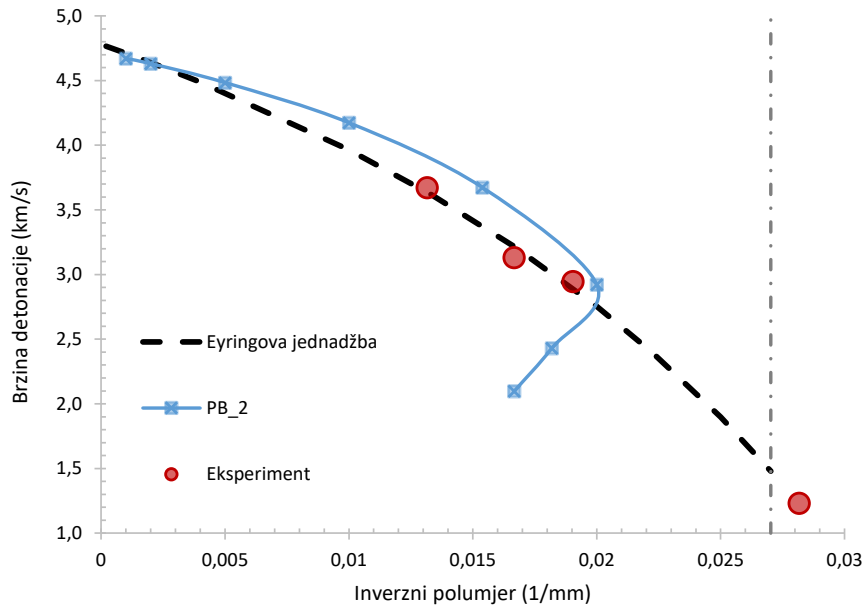
$$\frac{d\lambda}{dt} = k_P \lambda^B (1 - \lambda)^C \left(\frac{p}{p_0} \right)^D$$

Konstante B i C su većinom fiksne s vrijednostima $B = 0$ i $C = 1$, dok se variraju vrijednosti konstanti k_P i D . Tako, na primjer, Sharpe i Braithwaite (2005) za ANFO gustoće $0,8 \text{ g/cm}^3$ koriste $k_P = 0,036 \text{ } \mu\text{s}^{-1}\text{GPa}^{-1,5}$ i $D = 1,5$, a Short i ostali (2010) $k_P = 0,02 \text{ } \mu\text{s}^{-1}\text{GPa}^{-2}$ i $D = 2$. Za ANFO gustoće $0,88 \text{ g/cm}^3$, Wang i ostali (2010) koriste $k_P = 0,176 \text{ } \mu\text{s}^{-1}\text{GPa}^{-1,3}$ i $D = 1,3$.

Kalibriranje jednostupanjskog modela brzine kemijskih reakcija ovisnih o tlaku obavljeno je na sljedeći način:

- U prvom koraku krenulo se od vrijednosti konstante brzine ($k_P = 0,03 \text{ } \mu\text{s}^{-1}\text{GPa}^{-2}$) izračunate na temelju eksperimentalnih vrijednosti brzine detonacije i radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala (Poglavlje 6.4.1.). Pritom je $D=2$, $B=0$ i $C=1$, a gustoća $0,8 \text{ g/cm}^3$
- S navedenim vrijednostima konstanti izračunata je brzina detonacije kod nekoliko različitih promjera naboja (Slika 68)
- Zatim su izračunate vrijednosti brzina detonacije u ovisnosti o promjeru koje daju bolje slaganje s eksperimentalnim i literaturnim eksperimentalnim rezultatima (Slika 69)
- Valjanost modela brzine reakcija ocijenjena je na temelju mogućnosti modela da dobro opiše eksperimentalne $D-1/R_0$ podatke i vrijednosti kritičnog promjera

- Dodatni kriterij pri ocjeni valjanosti je širina sonične zone izračunata hidrodinamičkim modeliranjem (Sharpe i Braithwaite, 2005) koja za idealnu detonaciju (kod promjera 2000 mm; $R_0=1000$ mm) iznosi 23,1 mm



Slika 68. Brzina detonacije vs. inverzni promjer naboja za jednostupanjski model brzine reakcija ovisne o tlaku PB_2

Vrijednosti dobivene izračunom primjenom PB modela s konstantama $k_P=0,03 \mu s^{-1} GPa^{-2}$ i $D=2$ ne daju zadovoljavajuće slaganje niti s eksperimentalnim niti s literaturnim podacima. Brzina detonacije je precijenjena na svim promjerima manjim od 400 mm. Model pokazuje tzv. točku preokreta, nakon koje se uspostavljaju dvije stabilne brzine detonacije za isti promjer naboja. U tom slučaju, gornja grana predstavlja stabilnu brzinu detonacije, točka preokreta odgovara kritičnom promjeru za dani model, a donja grana krivulje odgovara najmanjim vrijednostima uvjeta iniciranja za koje je moguće uspostavljanje stabilne detonacije. Međutim, bilo kakva fluktuacija u vrijednosti brzine detonacije rezultirati će ili prekidom detonacije ili porastom brzine detonacije do vrijednosti koja dogovara gornjoj grani krivulje (Kirby i Leiper, 1985). Kritični promjer za model PB_2 dobiven je na promjeru 110 mm (polumjer 55 mm), što je skoro dvostruko više od literaturne vrijednosti kritičnog promjera 62 mm (polumjer 31 mm) (Souers i Vitello, 2004) ili 77 mm (polumjer 38,5 mm) (Jackson i Short, 2015).

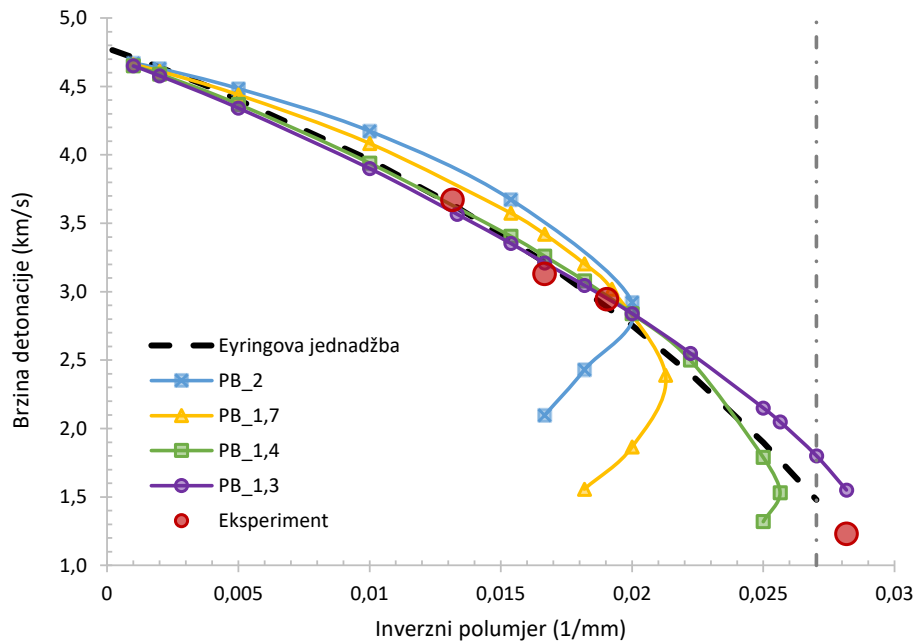
Sljedeći korak u kalibraciji kinetičkih parametara odnosio se na „fino podešavanje“ kako bi se bolje opisali dobiveni eksperimentalni i literaturni podatci. Povećanjem vrijednosti konstante k_p i smanjenjem konstante D u nekoliko koraka rezultiralo je smanjivanjem brzina detonacije na korištenom promjeru, izranjavanjem krivulje i smanjivanjem kritičnog promjera bliže očekivanim vrijednostima. Vrijednosti korištenih konstanti u jednostupanjskom modelu brzine reakcija ovisne o tlaku (Tablica 16) skupa s detaljnim izračunom detonacijskih parametara dane su u Prilogu 1.

Tablica 16. Konstante korištene za kalibriranje jednostupanjskog modela brzine reakcija ovisne o tlaku

Model brzine reakcija	Konstante	Detalji modela
PB_2	$k_p = 0,03 \mu s^{-1} GPa^{-d}$	Dobro slaganje $D-1/R_0$ iznad $R_0 = 200$ mm Povratno ponašanje $R_f = 50$ mm $x_{sonic} = 17,6$ mm (na $R_0 = 1000$ mm)
	$B = 0$	
	$C = 1$	
	$D = 2$	
PB_1,7	$k_p = 0,042 \mu s^{-1} GPa^{-d}$	Dobro slaganje $D-1/R_0$ iznad $R_0 = 200$ mm Povratno ponašanje $R_f = 47$ $x_{sonic} = 23,27$ mm (na $R_0 = 1000$ mm)
	$B = 0$	
	$C = 1$	
	$D = 1,7$	
PB_1,4	$k_p = 0,55 \mu s^{-1} GPa^{-d}$	Dobro slaganje $D-1/R_0$ iznad $R_0 = 60$ mm Povratno ponašanje $R_f = 39$ mm $x_{sonic} = 25,47$ mm (na $R_0 = 1000$ mm)
	$B = 0$	
	$C = 1$	
	$D = 1,4$	
PB_1,3	$k_p = 0,06 \mu s^{-1} GPa^{-d}$	Dobro slaganje $D-1/R_0$ iznad $R_0 = 50$ mm $R_f = 35,5$ mm $x_{sonic} = 27,49$ mm (na $R_0 = 1000$ mm)
	$B = 0$	
	$C = 1$	
	$D = 1,3$	

Sve verzije jednostupanjskog modela brzine reakcija ovisne o tlaku (Slika 69) pokazuju općenito linearni pad brzine detonacije sa smanjenjem promjera naboja. Smanjenje konstante D (i povećanje konstante k_p) daje bolje slaganje izračunatih vrijednosti brzine detonacije s literaturnim vrijednostima, ali i eksperimentalnim podacima (Slika 69). Najveća odstupanja uočavaju se na manjim promjerima naboja, što je i za očekivati. Sa smanjenjem promjera, raste stupanj neidealnosti, pogotovo kada se približava kritičnom promjeru. Svi modeli

(osim PB_1,3) pokazuju tzv. točku preokreta, to jest sa smanjenjem promjera naboja, javlja se druga stabilna brzina detonacije za isti promjer. Na promjeru $R_0=60\text{mm}$, razlika između eksperimentalno dobivenih vrijednosti brzine detonacije i izračunatih modela povećava se s porastom konstante D (i smanjenjem konstante k_P). Tako je razlika između eksperimenta i redom modela PB_1,7 9,3%, modela PB_1,4 4,2%, a modela PB_1,3 samo 2,6%. Razlika između eksperimentalnog mjerenja i Eyringove jednadžbe za $R_0=60\text{ mm}$ je 2,7%.



Slika 69. Brzina detonacije vs. inverzni promjer naboja za jednostupanjske modele brzine reakcija ovisne o tlaku

Sonična zona, koja prema hidrodinamičkom modeliranju (Sharpe i Braithwaite, 2005) iznosi 23,1 mm na $R_0=1000\text{ mm}$, ovim izračunom je nešto veća; za model PB_1,3 19% (27,49 mm) u odnosu na hidrodinamičko modeliranje, dok je za model PB_1,7 samo 1% razlike (23,27 mm). Usprkos vrlo dobrom slaganju vrijednosti širine sonične zone, kriteriji zadovoljavajućeg slaganja brzine detonacije s literaturnim i eksperimentalnim podacima i vrijednost kritičnog promjera nisu zadovoljeni za model PB_1,7.

Izračunati kritični promjer značajno ovisi o modelu brzine reakcija (Slika 69). Većina modela precjenjuje vrijednost kritičnog promjera, i u odnosu na literaturne podatke i u odnosu na eksperimentalne podatke. Dosta dobro slaganje s literaturnim podacima dobiveno je za model PB_1,4, gdje je kritični promjer

dobiven na 78 mm (polumjeru 39 mm). Međutim, kao što je već spomenuto, model PB_1,3 daje najbolje slaganje s eksperimentalnim podacima i jedini je model čije su se izračunate vrijednosti približile eksperimentalnim na najmanjem promjeru naboja 71 mm (polumjer 35,5 mm). Na tom najmanjem promjeru, razlika između izmjerene i izračunate vrijednosti brzine detonacije iznosi 26%, odnosno 320 m/s, što je zadovoljavajuće uzevši u obzir visoki stupanj neidealnosti i nedostatke same Wood-Kirkwoodove teorije. Kao što je već navedeno ranije, Wood-Kirkwoodova teorija temelji se na blago divergentnom toku, te je najbolje primjenjiva za velike promjere naboja kod kojih je $D/D_{id} \rightarrow 1$ i divergencija nije velika. Međutim, blizu kritičnog promjera, gdje je $D/D_{id} \approx 0.33$ (za model PB_1,3), divergencija je izuzetno velika, pa je samim time i primjenjivost Wood-Kirkwoodove teorije upitna. Usprkos tome, prethodno navedeni podatci upućuju na to da je moguće modeliranje neidealnih heterogenih eksploziva, kao što je ANFO, pomoću WK teorije uz odgovarajuće kalibriranje konstanti modela brzine reakcija, kao i modela radijalne ekspanzije i jednadžbi stanja.

Uzimajući u obzir sva tri kriterija, najbolji set konstanti jednostupanjskog modela brzine reakcija ovisne o tlaku određen je za model PB_1,3 ($k_p = 0,06 \mu s^{-1} GPa^{-d}$ i $D = 1,3$).

7.4.1.2. Kalibriranje dvostupanjskih modela brzine reakcija ovisne o tlaku i analiza utjecaja modela na $D-1/R_0$ ovisnost

U radu su ispitana i dva modela u kojima se reakcije odvijaju u dva stupnja, prvi vezan uz reakcija u „vrućim točkama“ do određenog stupnja konverzije, nakon čega se nastavljaju sporije reakcije u masi (engl. *bulk reactions*).

Kirby i Chan (2006) razvili su model brzine kemijskih reakcija koji puno bolje opisuje iniciranje heterogenih eksploziva mehanizmom „vrućih točaka“, dan jednadžbom s dva člana (dva koraka) u kojoj se pretpostavlja da reakcije „vrućih točaka“ počinju iznad nekog kritičnog tlaka (jednadžba (50)):

$$\frac{d\lambda}{dt} = (1 - \lambda)^c \left[a_h \frac{(p - p_h)}{\tau_h} p^{NP} + \frac{(1 - a_h)}{\tau_s} p \right]$$

Schoch i Nikiforakis (2015) su pri modeliranju neidealnog ponašanja ANFO eksploziva gustoće $0,8 \text{ g/cm}^3$ koristili Kirby i Chanovov model brzine kemijskih

reakcija za reproduciranje eksperimentalno dobivenih vrijednosti brzine detonacije na različitim promjerima eksplozivnih naboja bez obloge. Vrijednosti korištenih konstanti su:

$$\begin{aligned} \tau_h &= 31 \mu s \text{ GPa}^{N_p} & \tau_s &= 60 \mu s \text{ GPa} & \omega_h &= 0,7 & N_a &= 9 \\ p_h &= 0,4 \text{ GPa} & c &= 0,667 & N_p &= 1,38 \end{aligned}$$

Njihove originalne vrijednosti korištene su i u ovom radu kao ulazni podatci dvostupanjskog modela brzine reakcija, ali s vrijednostima radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala određenim na temelju eksperimentalnih podataka dobivenih u Laboratoriju za ispitivanje eksplozivnih tvari RGN fakulteta.

Drugi, vrlo često korišteni model brzine kemijskih reakcija je I&G model (engl. *Ignition & Growth*), koji je praktički dominirajući u području hidrodinamičkog modeliranja iniciranja detonacije udarnim valom. U radu je korišten model koji ima dva člana (*Ignition and Growth*) jednadžbom (60):

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda}{dt} &= I (1 - \lambda)^b \left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1 - a \right)^x + G (1 - \lambda)^c \lambda^d p^y \\ 0 < \lambda < \lambda_{igmax} & \quad | \quad 0 < \lambda < \lambda_{Gmax} \end{aligned}$$

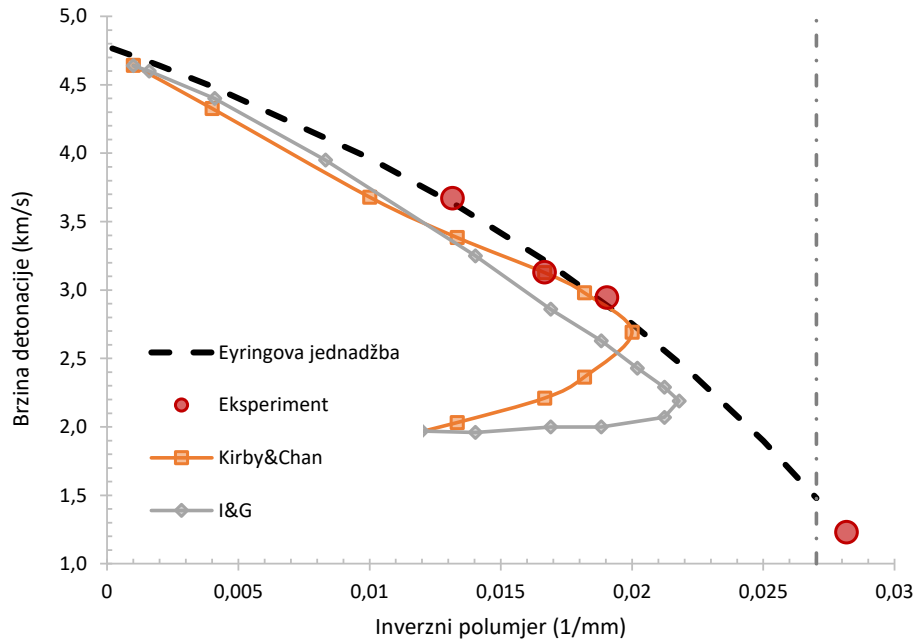
Na temelju eksperimentalnih rezultata i kalibriranja konstanti primjenom hidrodinamičkog modeliranja, Kittell, Cummock i Son (2016) određuju vrijednosti konstanti:

$$\begin{aligned} I &= 10 \mu s^{-1} & b &= 0,22 & \lambda_{igmax} &= 0,3 & a &= 0,2 \\ x &= 4 & G &= 6 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-y} \mu s^{-1} & \lambda_{Gmax} &= 1 \\ c &= 0,22 & d &= 0,667 & y &= 0,9 \end{aligned}$$

Kao i kod K&C dvostupanjskog modela brzine reakcija, u ovom radu su za modeliranje korištene ove vrijednosti konstanti preuzete iz literature, uz iznimku konstante G (engl. *growth term*). Ona je u radu (Kittell, Cummock i Son, 2016) kalibrirana za opisivanje udarnog iniciranja ANFO eksploziva, što nije fokus ovog rada. Osim toga, viša vrijednost konstante G rezultira velikim odstupanjima u odnosu na eksperimentalne podatke (prevelik R_c i previsok stupanj konverzije) te

se puno bolje slaganje dobiva s nižim vrijednosti konstante $G = 2 \text{ Mbar}^{-y} \mu\text{s}^{-1}$ (Štimac i ostali, 2020).

Detaljni izračun detonacijskih parametara prijemom oba dvostupanjska modela brzine reakcija ovisne o tlaku dan je u Prilogu 2.



Slika 70. Brzina detonacije vs. inverzni promjer naboja za modele brzine reakcija ovisne o tlaku u dva koraka

Oba dvostupanjska modela (K&C i I&G) (Slika 70) značajno precjenjuju kritični promjer, redom 100 mm (polumjer 50 mm) i 92 mm (polumjer 46 mm), u odnosu na 35,5 mm dobivene jednostupanjskim modelom PB_1,3. Za razliku od ostalih jednostupanjskih modela brzine reakcija ovisne o tlaku koji su precijenili vrijednosti brzine detonacije na skoro svim promjerima, kod dvostupanjskih modela je situacija obrnuta, vrijednosti brzine detonacije su podcijenjene, pogotovo u slučaju I&G modela. Iako K&C model daje dosta dobro slaganje s eksperimentalnim podacima (razlika između K&C modela i eksperimentalnog podatka na $R_0=52,5 \text{ mm}$ je samo 4%), veliki nedostatak modela je već spomenuto precjenjivanje kritičnog promjera.

7.4.2. Modeli brzine kemijskih reakcija ovisne o temperaturi

Prema nekim autorima, iniciranje kemijskih reakcija nije samo posljedica visokog tlaka, kao rezultat kompresije materijala, nego i visoke temperature koja prati kompresiju. Drugi razlog proučavanja važnosti ovisnosti brzine reakcija o temperaturi je opće prihvaćeno stajalište da su, na mikroskopskoj razini, kemijske reakcije razgradnje eksploziva pod utjecajem iste ovisnosti brzine reakcija o temperaturi kao i kemijske reakcije koje se odvijaju pri nižim tlakovima i temperaturama (Peugeot i Sharp, 2002; Esen, 2004). Zbog toga je razvoj modela brzine reakcija ovisne o temperaturi krenuo je od jednostavne Arrheiusove ovisnosti kao prvi korak u opisivanju kemijske razgradnje heterogenih eksploziva. Takve najčešće jednostupanjske reakcije često su nadopunjene i ovisnošću brzine reakcije o tlaku čime se dobivaju vrlo često korišteni dvostupanjski modeli.

7.4.2.1. Kalibriranje konstanti modela brzine reakcija ovisne o temperaturi i analiza utjecaja modela na $D-1/R_0$ ovisnost

Za numeričko modeliranje ANFO eksploziva modelom brzine reakcije ovisne o temperaturi korištena su dva modela: jednostupanjski model brzine ovisne samo o temperaturi (TB) i dvostupanjski model brzine reakcija ovisne i o temperaturi i o tlaku (TPB).

Peugeot i Sharp (2002) su predložili jednostupanjski model brzine reakcija ovisne o temperaturi temeljen na Arrheniusovoj ovisnosti (dan jednadžbom (62)) (TB):

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_T(1 - \lambda)^m \exp\left(\frac{-T_a}{T}\right)$$

Mulford, Swift i Braithwaite (2001) istraživali su primjenu ovog modela na ANFO eksploziv. Pritom su koristili $T_a = 12500$ K ($E=103,9$ kJ/mol) za amonijev nitrat i $T_a = 15000$ K ($E=124,7$ kJ/mol) za mineralno ulje. Autori navode da je dobiveno zadovoljavajuće slaganje izračunate i izmjerene vrijednosti brzine detonacije, uz napomenu da je potrebno puno detaljnije kalibriranje kinetičkih parametara da bi se poboljšala točnost modela. Vyazovkin, Clawson i Wight (2001) su na temelju rezultata termičke analize izračunali slijedeće vrijednosti kinetičkih parametara za

amonijev nitrat: $E \approx 90$ kJ/mol i $k_T \approx 10^9$ min⁻¹, što odgovara aktivacijskoj temperaturi T_a od 10800 K.

Drugi korišteni model je dvostupanjski model brzine reakcija ovisne i o temperaturi i o tlaku (TPB) (jednadžba (65)):

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_T \lambda^l (1 - \lambda)^m \exp\left(\frac{-T_a}{T}\right) p^n + k_P \lambda^B (1 - \lambda)^{Cp^D}$$

$$0 < \lambda < \lambda_{\text{igmax}} \quad |$$

gdje je prvi član ovisan o temperaturi do određenog, unaprijed zadanog stupnja konverzije, a konstante k_T , l , m i n su podesive i odnose se na utjecaj temperature na brzinu reakcija. Drugi član je ovisan o tlaku, te se konstante k_P , B , C i D odnose na utjecaj tlaka na brzinu detonacije. Utjecaj temperature na brzinu reakcija je veći na početku kemijskih reakcija, kada je tlak visok i konverzija mala, pa je i stoga prvi član aktivan do otprilike 20% ukupne konverzije, nakon čega preuzima drugi član.

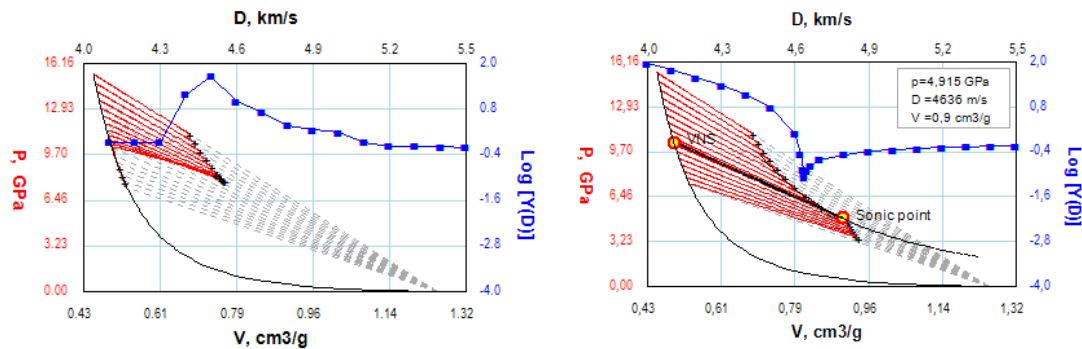
Opisani tijek postupka kalibriranja modela brzine reakcije ovisne o tlaku iz Poglavlja 7.4.1. primijenjen je i na kalibriranje modela brzine reakcija ovisne o temperaturi. U prvom koraku, za kalibriranje modela brzine reakcija ovisne o temperaturi (TB) korištene su vrijednosti konstanti k_T i T_a (odnosno E) dobivene termičkim analizama (DSC i TGA) u Poglavlju 6.4.2.

DSC	$E = 133,2$ kJ/mol	$k_T = 4.28 \cdot 10^4$ 1/ μ s	$T_a = 16021$ K
-----	--------------------	------------------------------------	-----------------

TGA	$E = 89$ kJ/mol	$k_T = 0,667$ 1/ μ s	$T_a = 10704$ K
-----	-----------------	--------------------------	-----------------

Preliminarni izračun primjenom TB modela pokazao je da dobiveni kinetički parametri ne mogu na zadovoljavajući način opisati ponašanje ANFO eksploziva. Kinetički parametri dobiveni primjenom TGA rezultiraju jako dugim vremenom trajanja sonične zone, na primjer nakon 500 μ s reagira samo oko 25% eksploziva pri specificiranoj brzini detonacije $D = 4,75$ km/s. Parametri dobiveni DSC analizom daju nešto realnije reakcijsko vrijeme (oko 100 μ s kod $D = 4,6$ km/s, Slika 71 lijevo) ali još uvijek za red veličine duže nego što je vrijeme trajanja sonične zone ANFO eksploziva kod istog promjera naboja. Ilustracije radi, prema Minchinton (2015), kod $D = 3,2$ km/s vrijeme trajanja sonične zone iznosi 11,4 μ s.

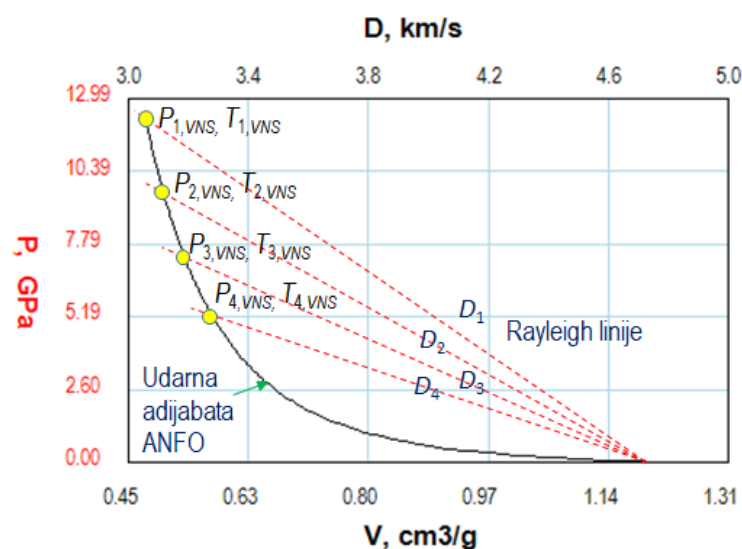
Zajedničko za oba seta kinetičkih parametara je da predviđaju izuzetno male brzine reakcija kod specificiranih detonacijskih brzina manjih od 4 km/s, što rezultira jako dugim vremenom trajanja sonične zone. Rezultat toga je odsustvo karakterističnog minimuma minimizacijske funkcije $Y(D)$ u ovisnosti o brzini detonacije (Slika 71 lijevo), što znači da WK sustav jednadžbi nema rješenja kod očekivanih brzina detonacije. Povećavanjem vrijednosti konstante k_T , vrijeme se može smanjiti. Međutim to ne rješava problem odsustva minimuma funkcije $Y(D)$ u slučaju DSC kinetičkih parametara. Korištenjem fiksne vrijednosti $T_a=10704$ K (dobivene TGA analizom) i povećavanjem vrijednosti k_T može se dobiti zadovoljavajuća vrijednost vremena trajanja sonične zone kod $R_0=1000$ mm (Slika 71 desno). Međutim kod manjih promjera naboja, WK sustav jednadžbi još uvijek nema rješenja, tj. $Y(D)$ minimum se ne može naći.



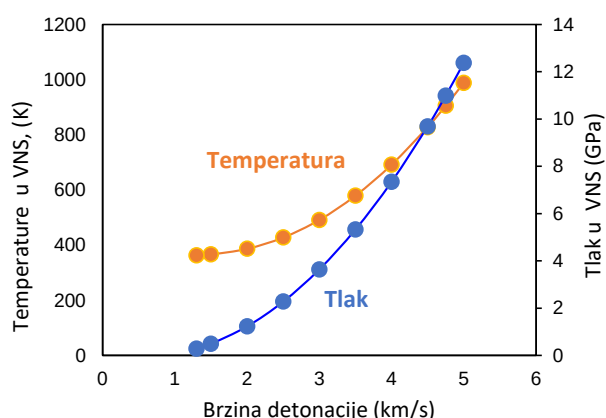
- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Originalni DSC kinetički parametri: $E=133,2$ kJ/mol, $k_T=4,28 \cdot 10^4$ 1/μs, $T_a=16021$ K • $R_0=1000$ mm • $t_{DDZ}=96$ μs kod $D=1,6$ km/s
$t_{DDZ} > 250$ μs kod $D < 4,3$ km/s • Nema $Y(D)$ minimuma, tj. WK sistem jednadžbi nema rješenje u području očekivanih brzina detonacije | <ul style="list-style-type: none"> • Modificirani TGA kinetički parametri: $E=89$ kJ/mol, $k_T=4,35 \cdot 10^3$ 1/μs, $T_a=10704$ K • $R_0=1000$ mm • $t_{DDZ}=2,06$ μs kod $D=4,64$ km/s
$t_{DDZ} > 23$ μs kod $D < 4$ km/s • Nema $Y(D)$ minimuma, tj. WK sistem jednadžbi nema rješenje u području $D < 3,9$ km/s (tj. za $R_0 < 165$ mm) |
|---|--|

Slika 71. Ovisnost $Y(D)$ - D izračunata primjenom TB modela i DSC kinetičkih parametara (lijevo) i modificiranih TGA kinetičkih parametara (desno)

Usporedna analiza p, V, T stanja u von Neumanovom piku (VNS) i brzine reakcija u VNS kod različitih brzina detonacije (Slika 72) pokazuje zašto kinetički parametri dobiveni DSC i TGA analizama ne daju zadovoljavajuće rezultate. Naime, prema ZND teoriji detonacije, udarni val komprimira eksploziv od početnog volumena duž Rayleighove linije do VNS, pri čemu u VNS dolazi do naglog skoka tlaka, temperature, gustoće i energije. VNS se nalazi u presjecištu udarne adijabate neizreagiranog eksploziva i Rayleighove linije za navedenu brzinu detonacije (Slika 72). Skok temperature neizreagiranog eksploziva u VNS ovisi o jačini udarnog vala, tj. specificiranoj brzini detonacije, i on je odgovoran za iniciranje i brzinu odvijanja kemijske reakcije.



Slika 72. Grafički prikaz utjecaja brzine detonacije na parametre u Von Neumann piku



Slika 73. Ovisnost temperature i tlaka u Von Neumann piku o brzini detonacije ANFO eksploziva

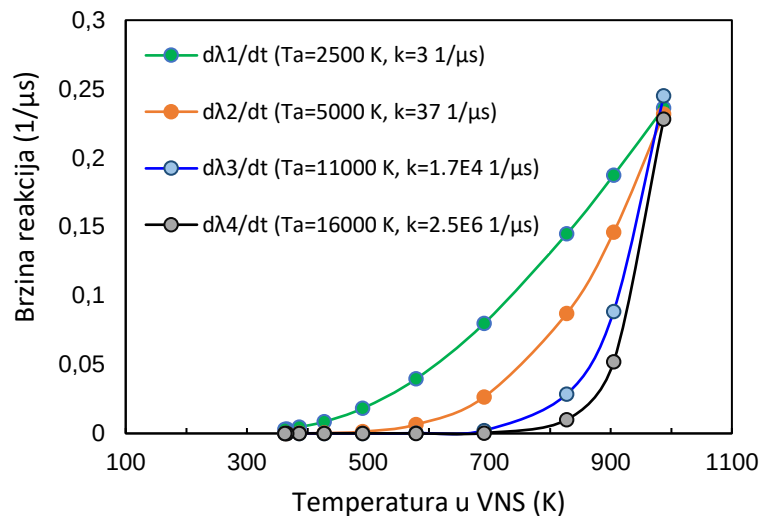
Slika 73 pokazuje da se smanjenjem brzine detonacije eksponencijalno smanjuje temperatura u Von Neumann piku (T_{VNS}). Kako je prema TB modelu brzina reakcija eksponencijalno ovisna o temperaturi, slijedi da malo smanjenje T_{VNS} rezultira značajnim smanjenjem brzine reakcije (Tablica 17 i Slika 74). Primjera radi, brzina reakcija izračunata korištenjem DSC kinetičkih parametara je ispod 700 K (što odgovara $D=4,0$ km/s) izuzetno mala i povećava se za oko 235 puta rastom temperature do 900 K (što odgovara $D=4,75$ km/s). U području raspona brzine detonacije od 2,2 km/s do 4,0 km/s, brzina reakcija pada za oko $1 \cdot 10^8$ puta. Drugim riječima, kod većih brzina detonacije TB model predviđa veće brzine reakcija i kratka vremena trajanja sonične zone za ANFO eksploziv, ali vrlo spore reakcije i nerealno duga vremena trajanja sonične zone kod $D < 4$ km/s.

Preliminarni izračun i opisana analiza upućuje na zaključak da DSC i TGA kinetički parametri ne mogu točno opisivati kinetike reakcija u reakcijskoj zoni ANFO eksploziva. Promjenom vrijednosti konstante k_T , uz zadržavanje originalne vrijednosti T_a , nije postignuto značajno poboljšanje, pogotovo kada su u pitanju DSC kinetički parametri. Ta činjenica nije sasvim neočekivana iz dva razloga. Prvo, realno je za pretpostaviti da mehanizam i kinetika reakcija u uvjetima DSC eksperimenta nije ista kao u uvjetima udarne kompresije i trenutnog zagrijavanja sloja eksploziva kakvi vladaju u detonacijskoj reakcijskoj zoni. Drugo, neka istraživanja (Bowden i Yoffe, 1957) pokazuju da su TB modeli brzine reakcija primjenjivi za homogene eksplozive. Međutim, njihova primjenjivost je upitna kada su u pitanju heterogeni eksplozivi jer kod njih ključnu ulogu u iniciranju reakcija ima mehanizam vrućih točaka. Stoga je realno za očekivati da je kod ANFO eksploziva iniciranje detonacije mehanizmom vrućih točaka (tj. u lokalnim volumenima promjera 0,1 – 10 μm koji su zagrijani na znatno višu temperaturu nego što je izračunata T_{VNS} , obično iznad 700 K (Bowden i Yoffe, 1957)). Zahvaljujući tom mehanizmu stabilna detonacija ANFO eksploziva moguća je i kod vrlo malih brzina detonacije (tj. malih p_{VNS} i T_{VNS}) premda izračun pokazuje da je T_{VNS} znatno niža od tipične temperature vrućih točaka (npr. $T_{VNS}=386$ K kod $D=2$ km/s).

Numeričko modeliranje neidealne detonacije ANFO eksploziva

Tablica 17. Ovisnost parametara stanja u Von Neumann piku o brzini detonacije i ovisnost brzine reakcija o T_{VNS} za različite vrijednosti kinetičkih parametara

D (km/s)	p_{VNS} (GPa)	ρ_{VNS} (g/cm ³)	T_{VNS} (K)	E_{VNS} (kJ/kg)	$d\lambda_1/dt$ ($T_a=2500$ K, $k_T=3$ 1/ μ s)	$d\lambda_2/dt$ ($T_a=5000$ K, $k_T=37$ 1/ μ s)	$d\lambda_3/dt$ ($T_a=11000$ K, $k_T=1,7 \cdot 10^4$ 1/ μ s)	$d\lambda_4/dt$ ($T_a=16000$ K, $k_T=2,5 \cdot 10^6$ 1/ μ s)
5	12,368	2,0964	987,7	4792	$2,363 \cdot 10^{-1}$	$2,319 \cdot 10^{-1}$	$2,451 \cdot 10^{-1}$	$2,282 \cdot 10^{-1}$
4,75	10,984	2,0437	905	4187	$1,875 \cdot 10^{-1}$	$1,460 \cdot 10^{-1}$	$8,859 \cdot 10^{-2}$	$5,193 \cdot 10^{-2}$
4,5	9,6851	1,9893	827,7	3626	$1,449 \cdot 10^{-1}$	$8,716 \cdot 10^{-2}$	$2,847 \cdot 10^{-2}$	$9,963 \cdot 10^{-3}$
4	7,338	1,8749	691,2	2633	$7,979 \cdot 10^{-2}$	$2,644 \cdot 10^{-2}$	$2,063 \cdot 10^{-3}$	$2,190 \cdot 10^{-4}$
3,5	5,323	1,7513	579,1	1809	$3,962 \cdot 10^{-2}$	$6,518 \cdot 10^{-3}$	$9477 \cdot 10^{-5}$	$2,480 \cdot 10^{-6}$
3	3,637	1,6165	491	1149	$1,826 \cdot 10^{-2}$	$1,384 \cdot 10^{-3}$	$3,137 \cdot 10^{-6}$	$1,743 \cdot 10^{-8}$
2,5	2,273	1,4669	427,5	647	$8,571 \cdot 10^{-3}$	$3,050 \cdot 10^{-4}$	$1,125 \cdot 10^{-7}$	$1,378 \cdot 10^{-10}$
2	1,226	1,2971	386,4	295	$4,601 \cdot 10^{-3}$	$8,792 \cdot 10^{-5}$	$7,288 \cdot 10^{-9}$	$2,573 \cdot 10^{-12}$
1,5	0,4873	1,0969	366	83	$3,208 \cdot 10^{-3}$	$4,274 \cdot 10^{-5}$	$1,491 \cdot 10^{-9}$	$2,559 \cdot 10^{-13}$
1,3	0,2814	1,0043	362,5	35	$3,003 \cdot 10^{-3}$	$3,746 \cdot 10^{-5}$	$1,116 \cdot 10^{-9}$	$1,678 \cdot 10^{-13}$



Slika 74. Ovisnost brzine reakcija u VNS o temperaturi kod različitih vrijednosti kinetičkih parametara

Jedna od mogućnosti da se brzina reakcija poveća kod nižih temperature jest da se smanji energija aktivacije, odnosno aktivacijska temperatura. Tablica 17 i Slika 74 pokazuju da se smanjenjem T_a do vrijednosti 2500 K (tj. do $E=21$ kJ/mol) dobiva znatno veća brzine reakcija i kod nižih temperatura. Ovako nerealno niske vrijednosti E rezultiraju većim brzinama reakcija kod vrlo niskih temperatura, čime se postiže isti utjecaj povećanja temperature u VNS. Time se, indirektno,

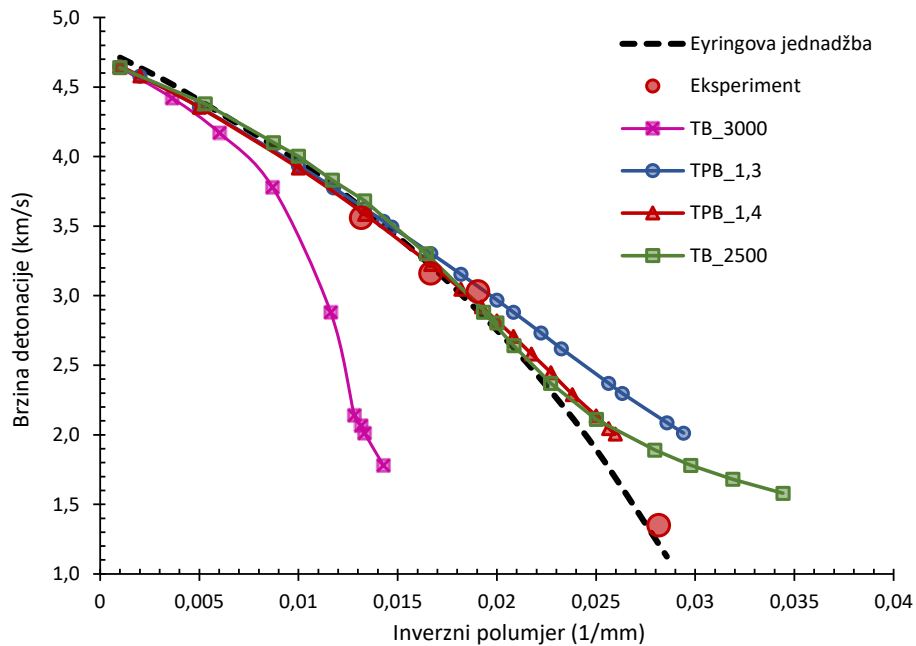
Numeričko modeliranje neidealne detonacije ANFO eksploziva

približavamo mehanizmu vrućih točaka u kojima su temperature veće nego izračunate T_{VNS} , a srazmjerno tome i brzine reakcija.

Optimizacijom vrijednosti kinetičkih parametara T_a i k_T u modelu brzine reakcija ovisne o temperaturi, tako da se za fiksno T_a mijenja vrijednost k_T , došlo se do seta kinetičkih parametara korištenih za modeliranje (Tablica 18) (detaljni izračun u Prilogu 3 i Prilogu 4). Zadnji korak validacije modela i kinetičkih parametara je odrađen usporedbom ovisnosti izračuna brzine detonacije o promjeru eksplozivnog naboja s literaturnim i eksperimentalnim podacima. Uz to, dodatni kriteriji validacije su vrijednost kritičnog promjera i zadovoljavajuće slaganje širine sonične zone na beskonačno velikom promjeru s podacima izračuna hidro-kodom COBRA iz rada (Braithwaite i Sharpe, 2002) ($x_{DDZ} = 23,1$ mm).

Tablica 18. Konstante korištene za kalibriranje modela brzine reakcija ovisne o temperaturi i tlaku

Model brzine reakcija	Konstante	Detalji modela
TB_3000	$k_T = 4 \mu s^{-1} GPa^{-n}$	Dobro slaganje $D-1/R_0$ iznad $R_0 = 275$ mm $R_f = 70$ mm $x_{DDZ} = 18,79$ mm (na $R_0 = 1000$ mm)
	$m = 1$	
	$T_a = 3000$ K	
	$n = 0$	
TB_2500	$k_T = 4 \mu s^{-1} GPa^{-n}$	Dobro slaganje $D-1/R_0$ iznad $R_0 = 44$ mm $R_f = 29$ mm $x_{DDZ} = 15,03$ mm (na $R_0 = 1000$ mm)
	$m = 0$	
	$T_a = 2500$ K	
	$n = 0$	
TPB_1,3	$k_T = 100 \mu s^{-1} GPa^{-n}$; $l = 0$; $m = 1$; $n = 0$; $T_a = 2500$ K	Dobro slaganje $D-1/R_0$ iznad $R_0 = 60$ mm $R_f = 34$ mm $x_{DDZ} = 28,77$ mm (na $R_0 = 1000$ mm)
	$\lambda_{igmax} = 0,2$	
	$k_p = 0,06 \mu s^{-1} GPa^{-D}$; $B = 0$; $C = 1$; $D = 1,3$	
TPB_1,4	$k_T = 100 \mu s^{-1} GPa^{-n}$; $l = 0$; $m = 1$; $n = 0$; $T_a = 2500$ K	Dobro slaganje $D-1/R_0$ iznad $R_0 = 44$ mm $R_f = 38,5$ mm $x_{DDZ} = 28,83$ mm (na $R_0 = 1000$ mm)
	$\lambda_{igmax} = 0,2$	
	$k_p = 0,05 \mu s^{-1} GPa^{-D}$; $B = 0$; $C = 1$; $D = 1,4$	



Slika 75. Brzina detonacije vs. inverzni radijus naboja za jednostupanjske modele brzine reakcija ovisne o temperaturi (TB) i dvostupanjske modele brzine reakcija ovisne o temperaturi i tlaku (TPB)

Slika 75 daje grafički prikaz ovisnosti brzine detonacije o promjeru naboja za jednostupanjski model brzine reakcija ovisne o temperaturi (s dvije varijante kinetičkih parametara; TB_3000 i TB_2500) i dvostupanjski model brzine reakcija ovisne o temperaturi i tlaku (s dvije varijante kinetičkih parametara; TPB_1,3 i TPB_1,4). Izračun je uspoređen s literaturnim podacima dobivenim Eyringovom jednačbom (85) i eksperimentalnim podacima (Poglavlje 6.2.3.). Kao i kod modela brzine reakcije ovisne o tlaku, svi modeli (uz izuzetak TB_3000) pokazuju gotovo linearni pad brzine detonacije sa smanjenjem promjera do promjera cca $R_0=50$ mm. Primjera radi, na $R_0=60$ mm, razlika između eksperimentalnog podatka brzine detonacije i redom modela TPB_1,3 iznosi 4,5%, modela TB_2500 4,4%, a modela TPB_1,3 samo 2%.

Sonična zona na $R_0=1000$ mm, koja prema hidrodinamičkom modeliranju (Sharpe i Braithwaite, 2005) iznosi 23,1 mm, kod TPB modela je, kao i kod modela PB modela, nešto veća, 28,77 mm (24,5%) za TPB_1,3 i 28,83 mm (24,8%) za TPB_1,4. Obrnuto, kod TB modela, izračunata širina zone je manja u odnosu na literaturnu vrijednosti i to redom 18,8 mm (18,7%) za TB_3000 i 15,03 mm (34,9%) za TB_2500. Nešto niže nego očekivane vrijednosti vremena trajanja sonične zone direktna je posljedica prethodno opisanog kalibriranja korištenih

kinetičkih parametara. Puno bolje slaganje izračunatih i literaturnih podataka širine sonične zone kod dvostupanjskog modela je i očekivano, s obzirom da drugi član jednadžbe (ovisan o tlaku) preuzima utjecaj na brzinu reakcije nakon svega 20% konverzije.

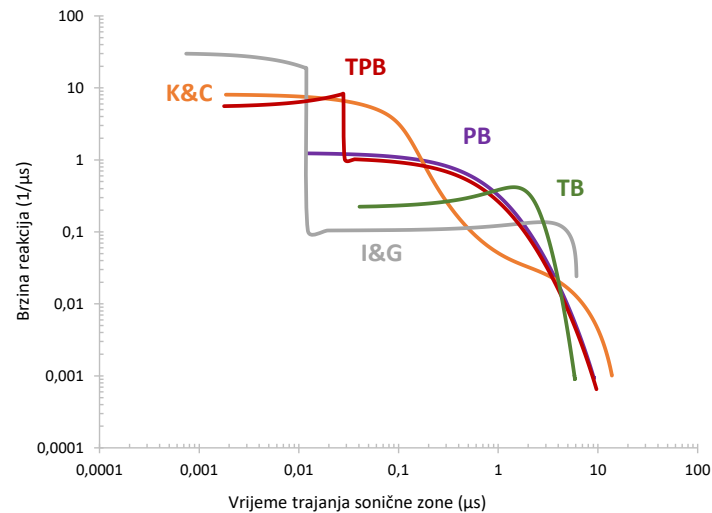
Zadnji kriterij validacije modela brzine reakcija odnosi se na vrijednost kritičnog promjera. U literaturi, kritični promjer ANFO eksploziva se kreće u rasponu od 62 mm (Souers i Vitello, 2004) do 77 mm (Jackson i Short, 2015), odnosno R_f 31 mm, odnosno 38,5 mm. Eksperimentalni podatak kritičnog promjera na 71 mm ($R_f=35,5$ mm) dobiven je za brzinu detonacije 1,35 km/s. Izračun primjenom dvostupanjskih modela dao je nešto više vrijednosti kritičnog promjera, redom 68 mm ($D=2,01$ km/s) za TPB_1,3 i 77 mm ($D=2,01$ km/s) za TPB_1,4. Obrnuta situacija uočava se kod TB modela, gdje TB_2500 daje vrlo mali kritični promjera od 58 mm ($D=1,58$ km/s), a model TB_3000 izuzetno veliki kritični promjer od 140 mm ($D=1,78$ km/s).

Uzimajući u obzir sva tri kriterija (slaganje $D-1/R_0$ ovisnosti s eksperimentalnim i literaturnim podacima, kritični promjer i slaganje širine sonične one s hidro-kodom), kod jednostupanjskih modela brzine reakcija ovisne samo o temperaturi, neosporivo su bolje vrijednosti dobivene za model TB_2500, premda značajno precjenjuje vrijednosti brzine detonacije na promjerima manjim od $R_0=40$ mm. S druge strane, kod dvostupanjskih modela brzine reakcija ovisne i o temperaturi i o tlaku, i model TPB_1,3 i model TPB_1,4 su vrlo zadovoljavajući na većim promjerima ($R_0>60$ mm). Međutim, uzimajući u obzir i manje promjere naboja i druga dva kriterija validacije, model TPB_1,4 rezultira realnijim vrijednostima izračuna.

7.4.3. Analiza utjecaja modela brzine reakcija na detonacijske parametre

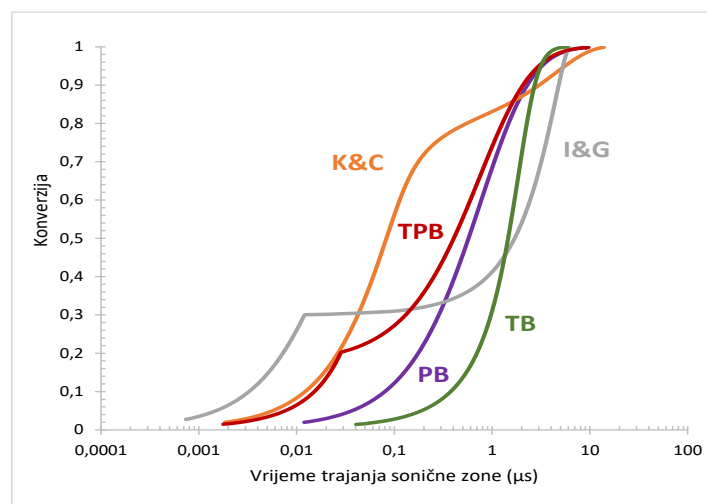
U ovom poglavlju pokazan je utjecaj modela brzine reakcija na detonacijske parametre kao što su stupanj konverzije u CJ točki, tlak detonacije, vrijeme trajanja i širina zone kemijskih reakcija. Analiza utjecaja izvršena je usporedbom utjecaja promjera eksplozivnog naboja na detonacijske parametre dobivene različitim modelima brzine reakcija, kao jedne od glavnih karakteristika neidealnog ponašanja heterogenih eksploziva. Međusobno su uspoređena dva različita tipa korištenih modela brzine reakcija ovisne o tlaku (jednostupanjski model brzine reakcija ovisne o tlaku PB_1,3 i dvostupanjski modeli brzine reakcija ovisne o tlaku K&C i I&G) i dva različita tipa modela brzine reakcija ovisne o temperaturi (jednostupanjski model brzine reakcija ovisne o temperaturi TB_2500 i dvostupanjski modeli brzine reakcija ovisne o temperaturi i tlaku TPB_1,4).

Za početak, kako bi se analizirao utjecaj samog modela brzine reakcija na brzinu odvijanja reakcija, prikazani su svih pet modela na primjeru velikog promjera ($R_0=1000$ mm) gdje se svi detonacijski parametri bliže idealnim i gotovo sav eksploziv je izreagirao do CJ točke (Slika 76). Dvostupanjski K&C i I&G modeli u prvom koraku opisuju odvijanje reakcija mehanizmom „vrućih točaka“, te oba modela pokazuju brze reakcija na početku (kada je $t \rightarrow 0$, $\lambda \rightarrow 0$), nakon kojih slijede sporije reakcije do CJ točke (ispunjenja soničnih uvjeta). Slično se ponaša i dvostupanjski model brzine reakcija ovisne o temperaturi i tlaku (TPB) kod kojeg prvi član, do određenog stupnja konverzije, opisuje odvijanje kemijskih reakcija pod utjecajem temperature, a drugi član pod utjecajem tlaka. Utjecaj drugog člana TPB modela jasno se uočava usporedbom s jednostupanjskim PB modelom koji rezultira sporijim reakcijama od samog početka. TB model rezultira najmanjom brzinom reakcija koja je konstantna kroz gotovo cijelo vrijeme trajanja sonične zone, te naglo pada pri kraju zone. Takva krivulja bila bi očekivana za homogene eksplozive, kao što je nitrometan, ali ne i kod iznimno heterogenih i neidealnih eksploziva, kao što je ANFO.



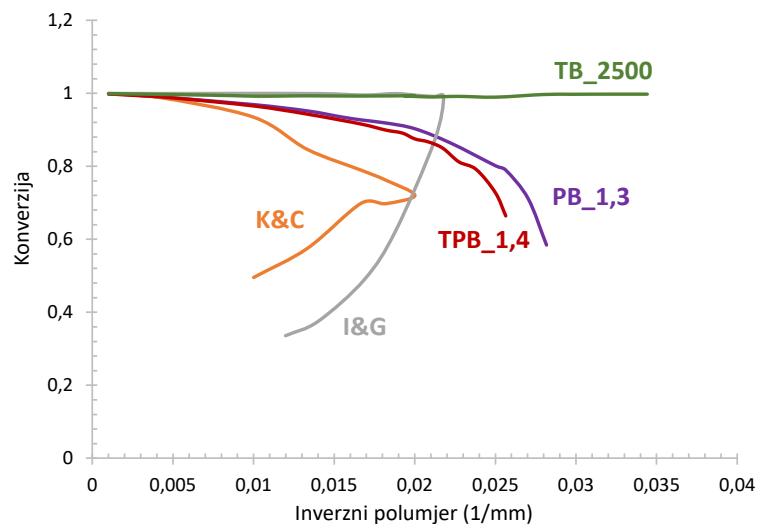
Slika 76. Utjecaj modela brzine reakcija na brzinu reakcija na $R_0=1000$ mm

Brzina reakcija na početku zone kod I&G modela iznosi 30,6 1/μs, kod modela K&C i TPB redom 8,1 1/μs i 5,43 1/μs, kod PB modela samo 1,2 1/μs, te već spomenuto najmanje, samo 0,22 1/μs kod TB modela (Slika 76). Svi modeli predviđaju pad brzine reakcija s vremenom trajanja sonične zone, kako se približava potpunoj konverziji ($\lambda \rightarrow 1$). Kao posljedica različite brzine reakcija, I&G model predviđa 30% konverzije u prvih 12 ns, TPB 20% konverzije u prvih 28 ns, K&C 80% konverzije u prvih 550 ns, nakon čega slijede sporije reakcije. Oba jednostupanjska modela karakterizirani su sporijim reakcijama, pogotovo u slučaju TB modela (Slika 77).

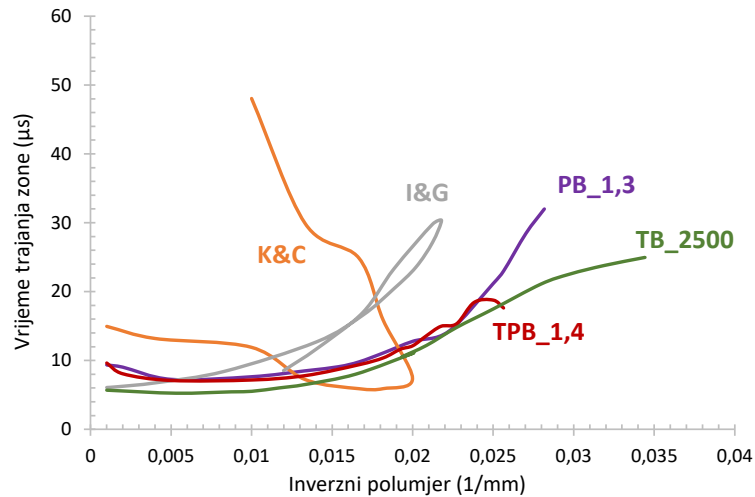


Slika 77. Utjecaj modela brzine kemijskih reakcija na konverziju $R_0=1000$ mm

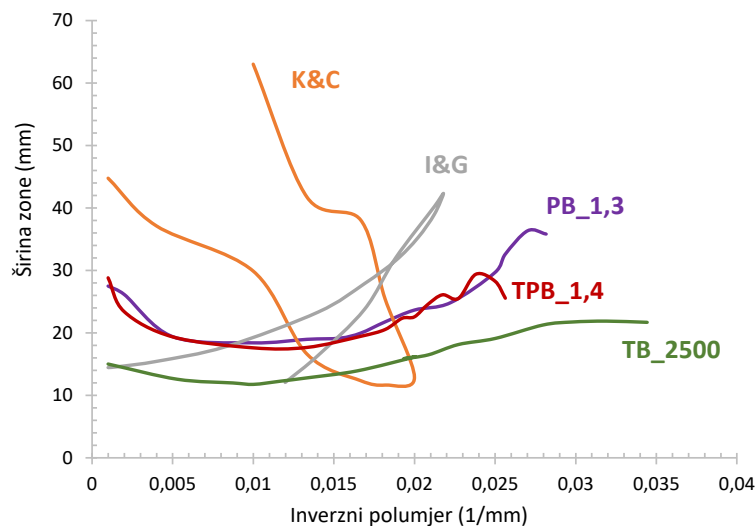
Nakon utjecaj modela brzine reakcija na brzinu reakcija kod velikog, skoro idealnog promjera naboja, istražena je ovisnost konverzije o promjeru naboja i modelu brzine reakcija (Slika 78). Konverzija označava količinu izreagirano eksploziva. Kod takvih velikih naboja, svi modeli predviđaju skoro pa potpuno izreagirani eksploziv u CJ točki ($\lambda \rightarrow 1$). Međutim smanjenjem promjera, svi modeli pokazuju smanjenje stupnja konverzije (količine izreagirane frakcije u CJ točki), osim I&G modela do točke povrata i modela TB_2500.. Kao i kod brzine detonacije, dvostupanjski modeli brzine reakcija ovisne o tlaku (K&C i I&G) imaju točku povrata, nakon koje kreće niža, nestabilna grana krivulje koja odgovara manjem stupnju konverzije. Konverzija blizu kritičnog promjera za dvostupanjske modele iznosi 0,991 za I&G, 0,7204 za K&C i 0,6627 za TPB_1,4, dok je kod jednostupanjskog modela PB_1,3 konverzija blizu kritičnog promjera 0,5843.



Slika 78. Utjecaj promjera naboja i modela brzine reakcija na izreagiranu frakciju u CJ točki



Slika 79. Utjecaj promjera naboja i modela brzine reakcija na vrijeme trajanja sonične zone

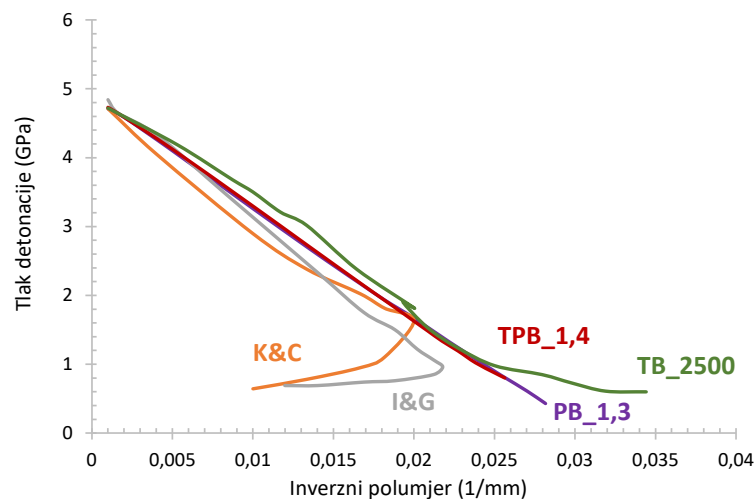


Slika 80. Utjecaj promjera naboja i modela brzine reakcija na širinu sonične zone

Slika 79 i Slika 80 grafički prikazuju utjecaj promjera naboja i modela brzine reakcija na vrijeme trajanja (t_{DDZ}) i širinu (x_{DDZ}) sonične zone. Sonična zona (engl. *detonation driving zone*; DDZ) rasprostire se od Von Neumann pika do sonične točke, u kojoj su ispunjena oba sonična uvjeta, te ju karakterizira podzvučni tok materijala ($D-u_p$) koji pridonosi napredovanju fronte udarnog vala. U samoj soničnoj točki eksploziv je djelomično izreagirao. Iza sonične točke kemijske reakcije se i dalje odvijaju, ali energija oslobođena u ovoj zoni ne može pridonijeti udarnoj fronti, premda značajno utječe na radni učinak eksploziva.

Kod velikih promjera, gdje detonacijski parametri teže idealnim, vrijeme trajanja sonične zone se kreće između 5,68 μs za TB_2500 i 9,33 μs za PB_1,3, što čini širinu sonične redom 15,03 mm, odnosno 27,49 mm. Iznimka je K&C model koji predviđa znatno veća vremena trajanja i širinu zone na većim promjerima (14,94 μs i 44,76 mm na $R_0=1000$ mm) koje se zatim smanjuju sa smanjenjem promjera naboja do točke preokreta ili kritičnog promjera (7,37 μs i 12,89 mm na $R_0=50$ mm). Različiti modeli brzine reakcija predviđaju vrlo različito vrijeme trajanja i širinu sonične zone, pogotovo blizu kritičnog promjera; najmanje vrijednosti dobivene su za K&C model (7,37 μs i 12,89 mm), dok vrijeme trajanja kod drugih modela varira od 30,35 μs (42,35 mm) kod I&G, 19,27 μs (27,73 mm) kod TPB_1,4, 24,98 μs (21,69 mm) kod TB_2500 do 32 μs (35,82 mm) kod PB_1,3.

Utjecaj promjera naboja i modela brzine reakcija na tlak detonacije (Slika 81), kao i kod brzine detonacije, sa smanjenjem promjera naboja se gotovo linearno smanjuje i tlak detonacije. Na velikim promjerima blizu idealnog ponašanja ($R_0=1000$ mm), tlak detonacije gotovo neznatno varira između 4,71 GPa (PB_1,3) i 4,84 GPa (I&G) kod različitih modela brzine kemijskih reakcija.



Slika 81. Utjecaj promjera naboja i modela brzine reakcija na tlak detonacije

Međutim, kod kritičnog promjera uočavaju se puno veće razlike za različite modele brzine reakcija. Tako je najviši tlak detonacije blizu kritičnog promjera predviđen za dvostupanjski model K&C 1,64 GPa (na $R_0=50$ mm). Drugi dvostupanjski model I&G daje tlak detonacije blizu kritičnog promjera 0,96 GPa

(na $R_0=46$ mm). Jednostupanjski model TB_2500 i dvostupanjski model TPB_1,4 rezultiraju relativno sličnim tlakovima detonacije blizu kritičnog promjera, redom 0,6 GPa ($R_0=29$ mm) i 0,76 GPa ($R_0=38,5$ mm). Jednostupanjski model PB_1,3 daju niži tlak detonacije od 0,43 GPa (na $R_0=35,5$ mm).

Općenito promatrajući utjecaj promjera naboja i modela brzine reakcije na različite detonacijske parametre, može se uočiti vrlo veliko slaganje jednostupanjskog modela PB_1,3 i dvostupanjskog modela TPB_1,4, uz mala odstupanja kod manjih promjera. Kao što je već napomenuto, to je i za očekivati, s obzirom da drugi član TPB_1,4 modela ovisan o tlaku utječe na rezultat izračuna na konverzijama većim od 20%, odnosno član ovisan o temperaturi opisuje samo uski početak reakcijske zone. Dvostupanjski modeli brzine reakcija ovisne o tlaku (K&C i I&G) također su relativno slični i, s obzirom na svoju primjenu u literaturi, bolje funkcioniraju pri opisivanju procesa iniciranja detonacije, a ne stabilnu samoodrživu brzinu detonacije, kojom se bavi ovaj rad. Čisti jednostupanjski model brzine reakcija ovisne o temperaturi, iako donekle zadovoljavajuće opisuje ovisnost brzine detonacije o promjeru naboja, podcjenjuje vrijeme trajanja reakcijske zone te znatno podcjenjuje širinu reakcijske zone, u odnosu na druge modele, dok su vrijednosti konverzije na malim promjerima ($\lambda=0,9979$ na $R_0=29$ mm) potpuno nerealne.

Ukratko, kalibriranjem konstanti modela brzine kemijskih reakcija moguće je postići zadovoljavajuće slaganje s eksperimentalnim i literaturnim $D-R_0$ podacima. Međutim, svi pokazani podatci pokazuju da je značajan utjecaj modela brzine reakcija na druge detonacijske parametre (konverziju, brzinu reakcija, tlak detonacije, širinu i vrijeme trajanja sonične zone). Problem koji se javlja odnosi se na nedostatak objavljenih ili dostupnih eksperimentalnih podataka o strukturi zone kemijskih reakcija. U većini slučajeva, pa tako i u ovom radu, konstante modela se kalibriraju na temelju dostupnih eksperimentalnih podataka kako bi se opisao neki specifični fenomen (iniciranje udarnim valom, brzina stabilne detonacija). Na taj način uspješno se rješava samo jedan dio problema neidealne detonacije, ali ne i cijeli problem.

7.4.4. Validiranje modela brzine reakcija i usporedba s izračunom hidrodinamičkog modeliranja

Validacija modela brzine detonacije, koji su pokazali najbolje slaganje s eksperimentalnim i literaturnim podacima (PB_1,3 i TPB_1,4), odrađena je usporedbom izračunatih vrijednosti detonacijskih parametara s rezultatima hidrodinamičkog modeliranja hidro-kodom COBRA (Sharpe i Braithwaite, 2005) (Tablica 19). Autori su koristili pseudo-politropsku jednadžbu stanja i jednostupanjski model brzine reakcija ovisne o tlaku. Rezultati Sharpe i Braithwaitea uspoređeni su izračunom idealne detonacije ANFO eksploziva gustoće $0,8 \text{ g/cm}^3$ bez obloge. Osim idealne detonacije, usporedba je izvršena i s izračunom modela neidealne detonacija ANFO eksploziva gustoće $0,8 \text{ g/cm}^3$ primjenom PB_1,3 i TPB_1,4 modela brzine kemijskih reakcija na promjeru naboja 2000 mm i radijusom zakrivljenosti fronte detonacijskog vala (dobivenim jednadžbom (90)) 6018,69 mm. Veliki promjer eksplozivnog naboja, a samim time i veliki radijus zakrivljenosti fronte detonacijskog vala rezultira time da radijalna ekspanzija u jednadžbama toka teži prema nuli, a neidealni model se približava idealnom ZND modelu.

Rezultati izračuna termokemijskim kodom EXPLO5 daju vrlo slične vrijednosti kao i rezultati izračuna hidro-kodom preuzeti iz Sharpe i Braithwaite (2005) (Tablica 19, Slika 85). Primjera radi, brzina detonacije izračunata modelom idealnom detonacijom razlikuje se samo 0,35% od literaturnih podataka. Kod modela neidealne detonacije razlika je nešto veća, ali u granicama prihvatljivog, oko 3% primjenom oba modela brzine reakcija. Slične su u i razlike tlaka detonacije između literature i modela idealne detonacije (3,5%) i modela neidealne detonacije, također s oba modela brzine reakcija (3%).

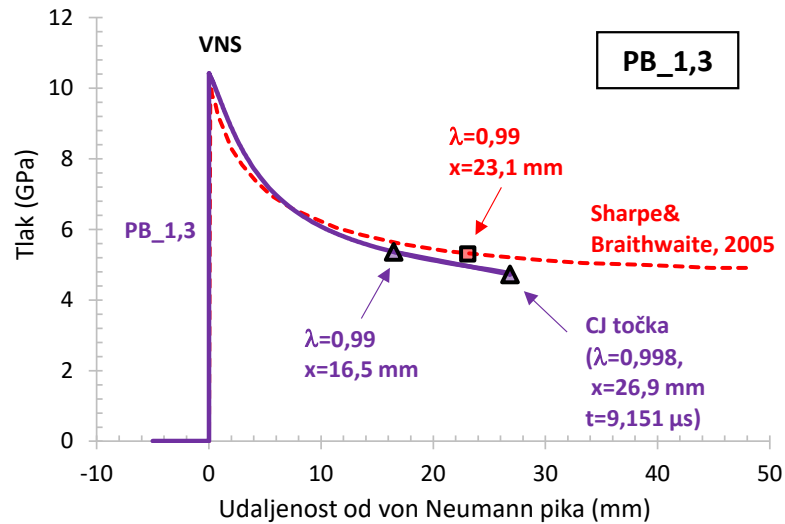
Numeričko modeliranje neidealne detonacije ANFO eksploziva

Tablica 19. Usporedba izračunatih detonacijskih parametara ANFO eksploziva izračunate hidro-kodom COBRA i termokemijskim kodom EXPLO5

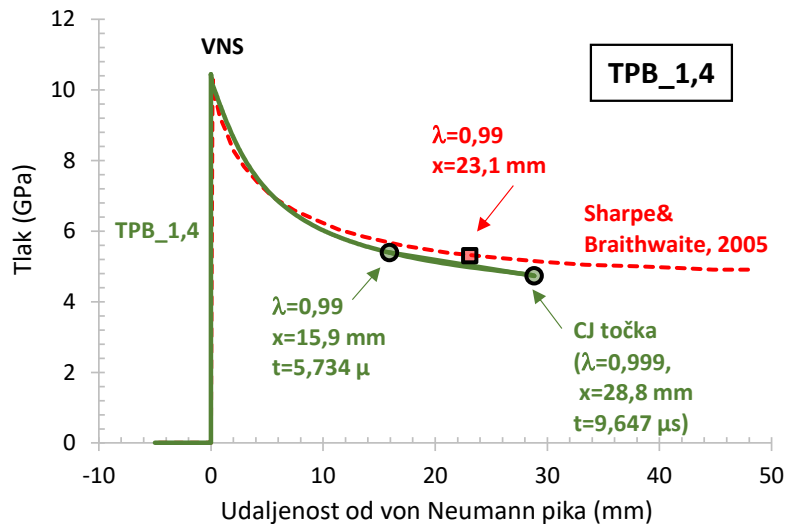
Parametri	Modeliranje hidro-kodom vs. modeliranje termodinamičkim kodom			
	Sharpe & Braithwaite (2005), idealna detonacija	EXPLO5, model idealne detonacije	EXPLO5, model neidealne detonacije; PB_1,3 ^(a)	EXPLO5, model neidealne detonacije; TPB_1,4 ^(a)
ρ_0 (g/cm ³)	0,8	0,8	0,8	0,8
Q_{CJ} (MJ/kg)	-3,822	-3,961	-3,878	-3,880
D (km/s)	4,797	4,78	4,642	4,647
p_{CJ} (GPa)	4,88	5,05	4,72	4,73
u_p (km/s)	1,27	1,32	1,26	1,26
T (K)		2967	2849	2853
ρ_{CJ} (g/cm ³)	1,089	1,106	1,0899	1,0899
γ_{cj}	2,77	2,618	2,642	2,641
$C_{0, CJ}$ (km/s)	3,51	3,46	3,38	3,39
p_{VNS} (GPa)	10,3		10,42	10,44
$X_{(\lambda=0,99)}$ (mm)	23,1			
x_{DDZ} (mm)			26,87	28,83
t_{DDZ} (μs)			9,15	9,65
λ_{sonic}			0,99798	0,99852

Legenda:

(a) detonacijski parametri izračunati WK modelom neidealne detonacije naboja promjera 2000 mm ($R_0=1000$ mm) i $R_C=6018,69$ mm bez obloge

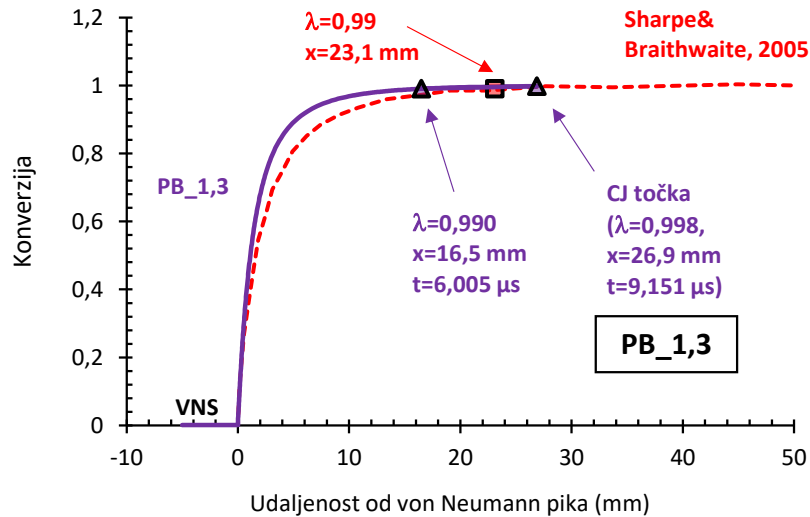


Slika 82. Usporedba prostorne distribucije tlaka unutar sonične zone na $R_0=1000$ mm za model PB_1,3 sa Sharpe&Braithwaite (2005)

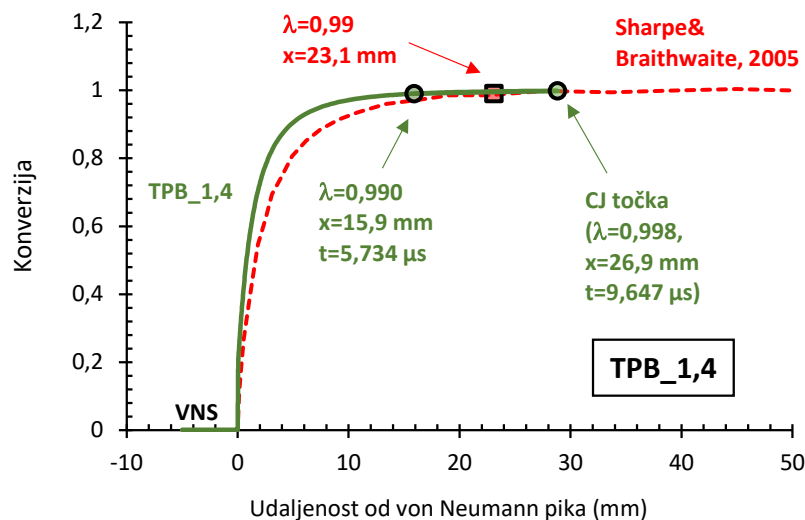


Slika 83. Usporedba prostorne distribucije tlaka unutar sonične zone na $R_0=1000$ mm za model TPB_1,4 sa Sharpe&Braithwaite (2005)

Različiti model brzine reakcija utječe na širinu i vrijeme trajanja sonične zone, kao i na izgled $p-x$ i $\lambda-x$ profila (Slika 85). Primjena oba modela brzine reakcija (PB_1,3 gore i TPB_1,4 dolje) rezultira vrlo sličnim profilima koji se jako dobro slažu s hidrodinamičkim rezultatima COBRA koda. Jedna od razlika koja se uočava je nešto brže postizanje gotovo potpune konverzije za modele brzine reakcije u ovom radu, pogotovo za TPB_1,4. Širina sonične zone kod Sharpe i Braithwaitea iznosi 23,1 mm, dok se sonični uvjeti primjenom PB_1,3 i TPB_1,4 modela postižu nešto dalje, redom kod 26,9 mm i 28,8 mm. Time je i dulje vrijeme trajanja same sonične zone.



Slika 84. Usporedba prostorne distribucije konverzije unutar sonične zone na $R_0=1000$ mm za model PB_1,3 sa Sharpe&Braithwaite (2005)



Slika 85. Usporedba prostorne distribucije konverzije unutar sonične zone na $R_0=1000$ mm za model TPB_1,4 sa Sharpe&Braithwaite (2005)

Ako se promatra odnos vrijeme/udaljenost kada dolazi do 0,990 konverzije (s obzirom da kraj zone kod heterogenih eksploziva karakteriziraju vrlo spore reakcije), onda je zona nešto kraća, za PB_1,3 i TPB_1,4 16,5 mm, odnosno 15,9 mm. Ta razlika u širini zone pri $\lambda=0,990$ i $\lambda_{sonic}=0,998$ govori koliko su spore kemijske reakcije kada se asimptotski približavaju potpunoj konverziji; gdje 0,001% eksploziva izreagira u 10,4 mm (odnosno 3,146 μs) s PB_1,3 modelom i u 11 mm (odnosno 3,913 μs) s TPB_1,4 modelom. Usporedbe radi, 80% eksploziva izreagira u 3,17 mm (1,48 μs) s modelom PB_1,3 i u 2,83 mm (1,29 μs) s modelom TPB_1,4.

Svi rezultati prikazani do sada govore u prilog znatnom utjecaju izbora modela brzine reakcija i kinetičkih parametara na detonacijske parametre i soničnu zonu, pogotovo na x_{DDZ} , t_{DDZ} i λ_{sonic} . Razlike između Sharpe i Braithwaitovog izračuna hidro-kodom i izračuna termokemijskim kodom do određene granice se mogu objasniti različitim jednadžbama stanja koje utječu na brzinu reakcija, dok je model brzine reakcija u oba koda relativno sličan, baziran na utjecaju tlaka na brzinu reakcija, što objašnjava zadovoljavajuće slaganje.

U ranijim poglavljima već je analiziran utjecaj promjera na brzinu detonacije i ostale detonacijske parametre (širinu i vrijeme trajanja sonične zone, stupanj konverzije i detonacijski tlak). Međutim validiranje modela radijalne ekspanzije detonacijskih produkata i dva najbolja modela brzine kemijskih reakcija najpouzdanije je usporediti s rezultatima izračuna numeričkog modeliranja drugih autora. U tu svrhu uspoređene su vrijednosti izračunate brzine detonacije i parametara unutar sonične zone (p_{VNS} , p_{sonic} , x_{sonic} i λ_{sonic}) eksplozivnih naboja ANFO eksploziva tri različita promjera bez obloge s vrijednostima dobivenim hidro-kodom COBRA (Sharpe i Braithwaite, 2005) (Tablica 20).

Tablica 20. Usporedba izračuna hidro-kodom COBRA i termokemijskim kodom ANFO naboja bez obloge ($\rho_0 = 0,8 \text{ g/cm}^3$)

Parametri	R ₀ = 50 mm			R ₀ = 75 mm			R ₀ = 100 mm		
	S&B (a)	PB_1,3	TPB_1,4	S&B (a)	PB_1,3	TPB_1,4	S&B (a)	PB_1,3	TPB_1,4
D _{EXP} (km/s) ^(b)	2,75			3,62			3,96		
D (km/s)	3,13	2,84	2,81	3,73	3,57	3,585	4,02	3,90	3,917
R _C (mm) ^(c)	127,3	95,39	95,39	207,2	167,17	167,17	309,2	248,89	248,9
p _{VNS} (GPa)	4,32	3,15	3,10	6,12	5,57	5,64	7,09	6,89	6,98
p _{sonic} (GPa)	2,01	1,67	1,62	2,89	2,71	2,73	3,37	3,26	3,30
x _{DDZ} (mm)	14,9	23,65	22,57	16,2	18,96	17,66	17,3	18,40	17,60
λ _{sonic}	0,73	0,9031	0,8752	0,86	0,9519	0,9431	0,91	0,9692	0,9655

Legenda:

(a) rezultati izračuna hidro-kodom COBRA preuzeti iz rada Sharpe & Braithwaite (2005)

(b) D_{EXP} je srednja brzina detonacije izračunata Eyringovom jednadžbom (jednadžba (85))

(c) R_C korišten u modelu radijalne ekspanzije detonacijskih produkata u termokemijskom kodu EXPLO5 izračunat je jednadžbom (90)

Hidro-kod precjenjuje vrijednosti brzine detonacije dobivene Eyringovom jednadžbom na svim promjerima, čak 13% na $R_0=50$ mm, dok je razlika između Eyringove jednadžbe i termokemijskog koda primjenom modela PB_1,3 (3%) i TPB_1,4 (2%) manja. Najveće razlike, kako je i za očekivati, između Sharpe i Braithwaiteovog i izračuna ovog rada je na najmanjem promjeru, dok se s porastom promjera smanjuju razlike. Tako je, na primjer, razlika tlaka u VNS na $R_0=50$ mm između hidro-koda i EXPLO5 primjenom PB_1,3 27%, a primjenom TPB_1,4 34%, dok je na $R_0=100$ mm redom 2,8% i 1,5%. Razlike se uočavaju i u širini sonične zone (x_{DDZ}) i stupnju konverzije (λ_{sonic}). U pravilu, hidro-kod predviđa užu i kraću soničnu zonu s manjim stupnjem konverzije u odnosu na termokemijski kod na sva tri promjera. Razlika u stupnju konverzije (i širini zone) se smanjuje s povećanjem promjera; 23% (PB_1,3) i 19% (TPB_1,4) na $R_0=50$ mm; 10% (PB_1,3) i 9% (TPB_1,4) na $R_0=75$ mm i samo 6% (za oba modela) na $R_0=100$ mm. Najveća razlika između PB_1,3 i TPB_1,4 modela brzine reakcija je 3% za stupanj konverzije i 4,5% za širinu sonične zone na $R_0=50$ mm.

Slična usporedba napravljena je s rezultatima hidrodinamičkog modeliranja kodom CPeX-2D koji koristi *Ignition & Growth* model brzine kemijskih reakcija, preuzetim iz rada Minchinton (2015) (Tablica 21). Detonacijski parametri i parametri sonične zone izračunati su za ANFO eksploziv promjera naboja 80 mm ($R_0=40$ mm) u stijeni brzine detonacije 3,29 km/s. Primjenom veze $D-R_c$ (jednadžba (91)) i zatim veze R_c-R_0 (jednadžba (90)), nađeno je da ta vrijednost stabilne brzine detonacije kod naboja bez obloge odgovara $R_0=62$ mm ($R_c=128,462$ mm), što je ulazni podatak za model neidealne detonacije. Slaganje između rezultata izračuna i Minchintonovih rezultata nešto je lošije nego u prethodnom slučaju. Međutim, imajući u vidu činjenicu da se izračun odnosi na mali polumjer naboja ($R_0=62$ mm), koji je blizu kritičnom i gdje je točnost WK modela neidealne detonacije manja, razlike su prihvatljive.

Numeričko modeliranje neidealne detonacije ANFO eksploziva

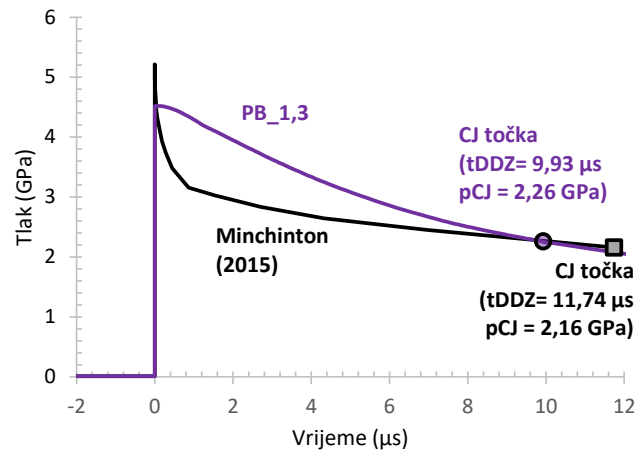
Tablica 21. Usporedba izračuna detonacijskih parametara hidro-kodom CPeX-2D i termokemijskim kodom EXPLO 5 primjenom dva različita modela brzine reakcija

Parametri	Minchinton (2015), CPeX-2D ^(a)	EXPLO5, model neidealne detonacije; PB_1,3 ^(b)	EXPLO5, model neidealne detonacije; TPB_1,4 ^(b)
ρ_0 (g/cm ³)	0,81	0,8	0,8
D (km/s)	3,29	3,27	3,29
p_{VNS} (GPa)	4,69	4,52	4,56
p_{CJ} (GPa)	2,16	2,26	2,27
T (K)	1900	2255	2177
t_{DDZ} (μ s)	11,74	9,93	9,03
x_{DDZ} (mm)		20,74	18,93
λ_{sonic}	0,76	0,9367	0,9201

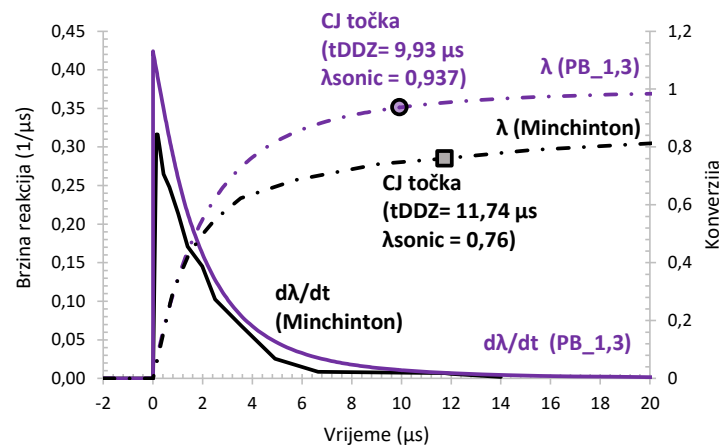
Legenda:

(a) detonacijski parametri izračunati CPeX-2D kodom za naboja promjera 80 mm ($R_0=40$ mm) u stijeni

(b) detonacijski parametri izračunati modelom neidealne detonacije naboja promjera 124 mm ($R_0=62$ mm) i $R_c=128,462$ mm bez obloge



Slika 86. Usporedba vremenske distribucije tlaka unutar sonične zone primjenom model PB_1,3 s Minchintonom (2015)



Slika 87. Usporedba vremenske distribucije konverzije i brzine reakcija unutar sonične zone primjenom model PB_1,3 s Minchintonom (2015)

Općenito, oba hidro-koda (COBRA, CPeX-2D) daju dulje vrijeme trajanja sonične zone, manju konverziju u soničnoj točki, te nešto viši tlak u VNS u odnosu na EXPLO5. Primjera radi p_{CJ} kod Minchinton (2015) je manji za 4,6% (PB_1,3), odnosno 5,1% (TPB_1,4) kod EXPLO5, dok je t_{DDZ} veći za 15% (PB_1,3) odnosno 23% (TPB_1,4) (Slika 87).

Osim toga, treba uočiti manje brzine reakcija, pogotovo u VNS; 0,316 1/ μ s kod Minchintona i 0,424 1/ μ s kod EXPLO5 primjenom PB_1,3 modela. Oba koda predviđaju brze reakcije u prvih 5 μ s, nakon čega slijede sporije kemijske reakcije do potpune konverzije. Osim brzine reakcija, razlika se uočava i u λ - x profilima. Kao što je rečeno kod brzine reakcija, u prvih 5 μ s izreagira najveći dio eksploziva u oba slučaja. Međutim, stupanj konverzije blizu sonične točke kod Minchintona je oko 17% niži u odnosu na EXPLO5. Zanimljiva je i p - x krivulja, gdje CPeX-2D daje nešto više vrijednosti tlaka u VNS, te nagli pad u prve 2 μ s. EXPLO5 s PB_1,3 modelom rezultira sličnim profilom prostorne distribucije tlaka na velikom promjeru (Slika 82). Međutim, smanjenje promjera naboja rezultira sporijim padom tlaka do sonične točke.

Razlike između rezultata Minchintonovih i Sharpe i Braithwaitea (odnosno CPeX-2D i COBRA hidro-koda) i rezultata EXPLO5 mogu se djelomično pripisati i različitim jednadžbama stanja koji utječu na brzinu reakcija. Također Minchinton je kodom CPeX-2D modelirao detonacijske parametre za slučaj detonacije naboja u stijeni, dok EXPLO5 modelira detonaciju naboja bez obloge, pri čemu koristi empirijsku vezu $D=f(R_c)$ i $R_c=f(R_0)$ za nalaženje polumjera naboja bez obloge koji odgovara izmjerenoj brzini detonacije u oblozi ili stijeni. Te empirijske jednadžbe također mogu uzrokovati stanovitu grešku.

7.5. Struktura zone kemijskih reakcija

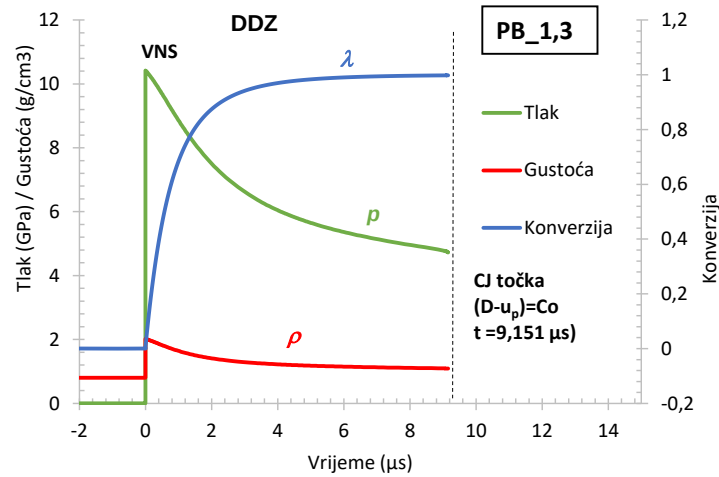
S obzirom na činjenicu da je vrlo teško, a u nekim slučajevima i nemoguće, izmjeriti parametre u soničnoj zoni (npr. raspodjelu temperature, izreagirane frakciju eksploziva i koncentraciju produkata), numeričko modeliranje je ponekad jedini način da se dobije „slika“ stanja u soničnoj zoni, počevši od VNS pa do postizanja soničnog uvjeta.

Veliki problem predstavlja nedostatak eksperimentalnih podataka (npr. p - t i u_p - t profila) nužnih za kalibraciju elemenata modela neidealne detonacije (modela brzine reakcija, modela radijalne ekspanzije, itd.) pa se kalibriranje uglavnom temelji na D - R_0 ovisnosti koju je najjednostavnije mjeriti. Taj pristup je primijenjen i u ovom radu. Uz pretpostavku da su elementi modela neidealne detonacije dobro kalibrirani, WK model neidealne detonacije implementiran u EXPLO5 omogućuje izračun vremenske i prostorne distribucije detonacijskih parametara i parametara toka unutar sonične zone.

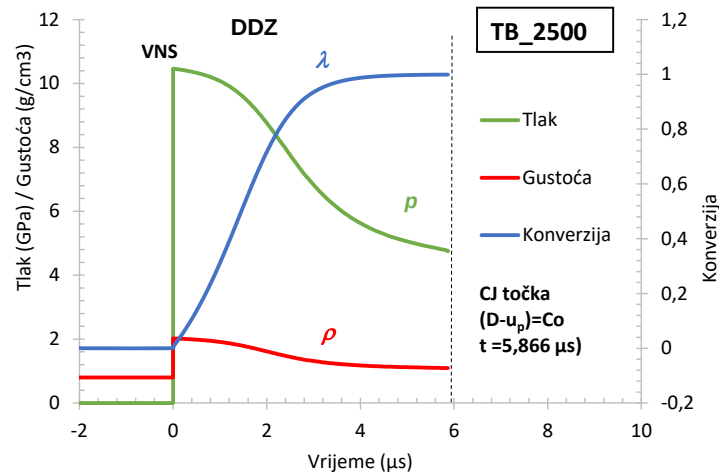
U ovom poglavlju prikazani su vremenski profili detonacijskih parametara i parametara toka unutar sonične zone na primjeru naboja velikog promjera ($R_0=1000$ mm) ANFO eksploziva izračunati primjenom modela brzine reakcija ovisne o tlaku PB_1,3 i modela brzine reakcija ovisne o temperaturi TB_2500.

Grafovi prikazuju vremensko rasprostiranje tlaka, gustoće i konverzije od Von Neumannovog pika (VNS) do sonične ili CJ točke, to jest kroz soničnu zonu (ili DDZ) primjenom i PB_1,3 modela (Slika 88) i TB_2500 (Slika 89). Sonični uvjeti ($(D-u_p)=C_0$) postižu se nakon 9,151 μ s (26,87 mm) primjenom modela PB_1,3 i nešto kraće 5,866 μ s (15,704 mm) primjenom modela TB_2500. Dakle TB model predviđa užu i kraću zonu reakcija sa sporijim reakcijama. Tako se na primjer kod TB_2500 85% konverzije dostiže za 2,48 μ s (5,15 mm), što znači da se ostalih 15% odvija u preostalim 3,386 μ s. S druge strane, kod PB_1,3 modela 85% konverzije se postiže u 1,8 μ s (4,02 mm), dakle nešto brže, dok se preostalih 15% odvija u preostalim 7,351 μ s. Oba modela rezultiraju gotovo potpunom konverzijom ($\lambda \approx 1$) pri ispunjenju soničnih uvjeta.

Numeričko modeliranje neidealne detonacije ANFO eksploziva



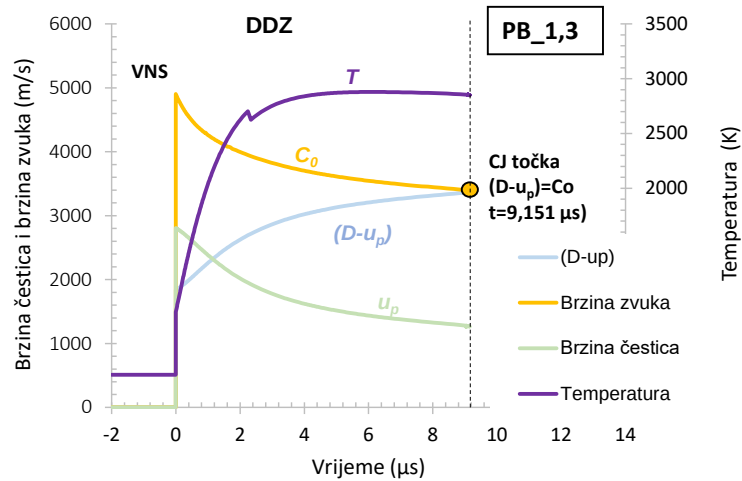
Slika 88. Izračunata vremenska distribucija tlaka, gustoće i konverzije u DDZ ANFO eksploziva primjenom PB_1,3 modela



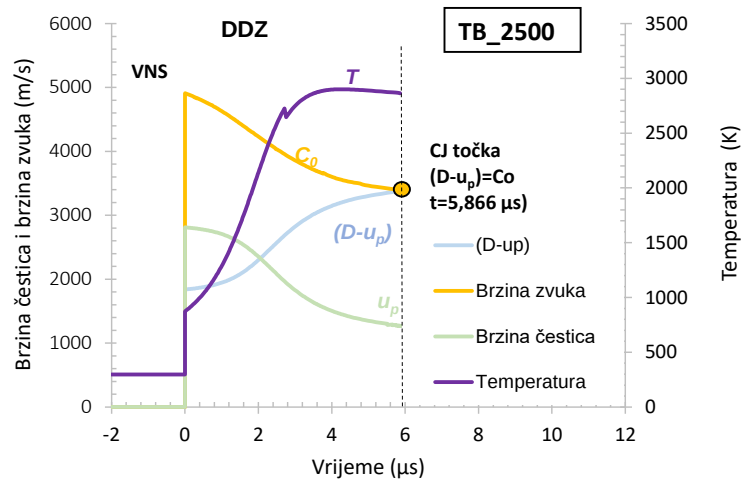
Slika 89. Izračunata vremenska distribucija tlaka, gustoće i konverzije u DDZ ANFO eksploziva primjenom TB_2500 modela

Osim vremenske distribucije konverzije unutar DDZ, i tlak se razlikuje između dva modela brzine reakcija. Model PB_1,3 rezultira bržim padom tlaka u prvih 5 μs , nakon čega se nastavljaju sporije reakcije do sonične točke. Međutim, TB_2500 model rezultira puno sporijim padom tlaka u prve 2 μs , te ponovnim sporim reakcijama od 4 μs do kraja DDZ.

Numeričko modeliranje neidealne detonacije ANFO eksploziva



Slika 90. Izračunata vremenska distribucija brzine čestica, brzine zvuka i temperature u DDZ ANFO eksploziva primjenom PB_1,3 modela



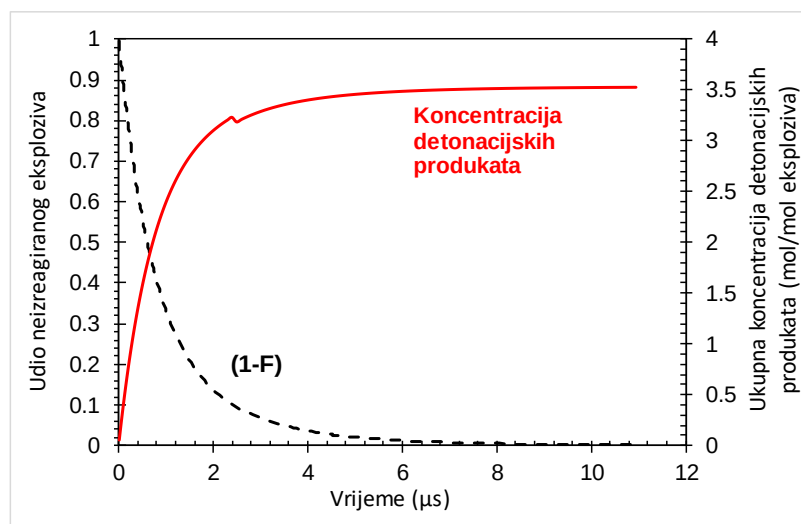
Slika 91. Izračunata vremenska distribucija brzine čestica, brzine zvuka i temperature u DDZ ANFO eksploziva primjenom TB_2500 modela

Na kraju, grafovi prikazuju vremensku distribuciju brzine čestica, brzine zvuka i temperature od Von Neumannovog pika (VNS) do sonične (ili CJ) točke, primjenom i PB_1,3 modela (Slika 90) i TB_2500 (Slika 91). Kao i kod drugih parametara, primjena modela PB_1,3 rezultira naglim padom brzine čestica i brzine zvuka, te naglim porastom temperature u prvih 5 μs , nakon čega slijede sporije reakcije. Primjena TB_2500 modela rezultira, kao i kod tlaka, nešto sporijim reakcijama na početku same zone, blizu VNS.

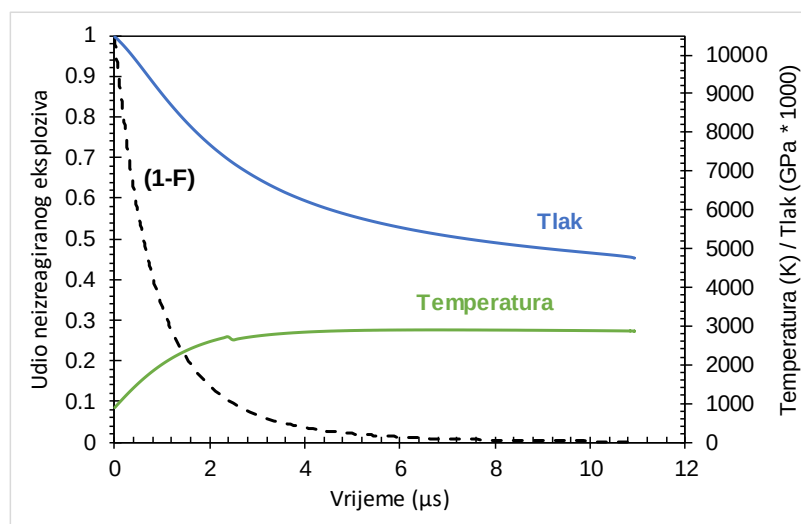
Treba naglasiti da su vrijednosti temperature u VNS relativno niske ($T_{VNS}=870$ K za PB_1,3 i $T_{VNS}=873$ K za TB_2500)) ako se usporedi s brzinama reakcija i temperaturama u VNS kod idealnih brizantnih eksploziva koje mogu biti i dvostruko više. Odvijanjem reakcija, temperature se povećavaju do 2849 K (za PB_1,3) i do 2863 (za TB_2500) na kraju sonične zone. Te relativno niske temperature u VNS mogu objasniti sporije kemijske reakcije razgradnje u početnoj fazi, kakve su opisane kroz prethodna poglavlja.

Slika 90 i Slika 91 jasno ilustriraju sonične uvjete: kako se približava soničnoj liniji, tok je podzvučan ($(D-u_p) < C_0$), što znači da oslobođena energija pridonosi propagiranju fronte. S vremenom, brzina zvuka opada, a brzina čestica raste do dostizanja sonične točke ($(D-u_p) = C_0$). Nakon sonične točke, tok postaje nadzvučan ($(D-u_p) > C_0$) te nije moguća komunikacija detonacijskih produkata s frontom udarnog vala.

Da bi se više razumjela struktura DDZ, analizirana je i vremenska distribucija koncentracije detonacijskih produkata unutar sonične zone. S porastom vremena trajanja (udaljavanjem od VNS) i smanjenjem udjela neizreagiranog eksploziva ($1-F$; Slika 92) raste ukupna koncentracija detonacijskih produkata, gdje 80% eksploziva prijeđe u detonacijske produkte u $1,56 \mu s$. Slično se ponaša i temperatura koja raste od VNS i stabilizira se u nakon $3,5 \mu s$ na oko 2800 K, dok je u VNS ($t=0 \mu s$) temperatura detonacije 874 K. Obrnuto od temperature, tlak se smanjuje sa smanjenjem udjela neizreagiranog eksploziva od 10,48 GPa ($t=0 \mu s$, $\lambda=0$) do 4,75 GPa ($t=10,93 \mu s$, $\lambda \approx 1$) (Slika 93). Bliže VNS, na početku sonične zone, uvjeti pogoduju stvaranju detonacijskih tlakova stabilnih na nižoj temperaturi i višem tlaku.



Slika 92. Vremenska distribucija udjela neizreagiranog eksploziva s ukupnom koncentracijom detonacijskih produkata



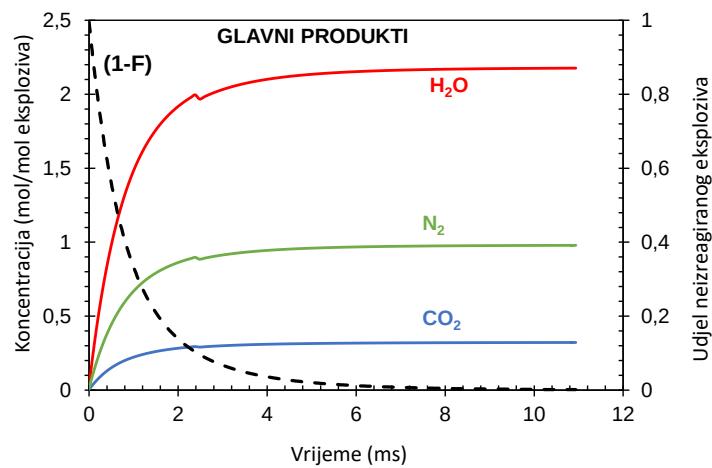
Slika 93. Vremenska distribucija udjela neizreagiranog eksploziva s tlakom i temperaturom

Prikazana je vremensku distribuciju koncentracije glavnih (Slika 94) i sporednih (Slika 95) detonacijskih produkata izračunatih primjenom PB_{1,3} modela brzine kemijskih reakcija na $R_0=1000$ mm. Glavni produkti razgradnje ANFO eksploziva su H_2O , N_2 i CO_2 s koncentracijom većom od 0,05 mol/mol eksploziva, dok su sporedni CO , H_2 , CH_2O_2 i NH_3 s koncentracijom manjom od 0,05 mol/mol eksploziva.

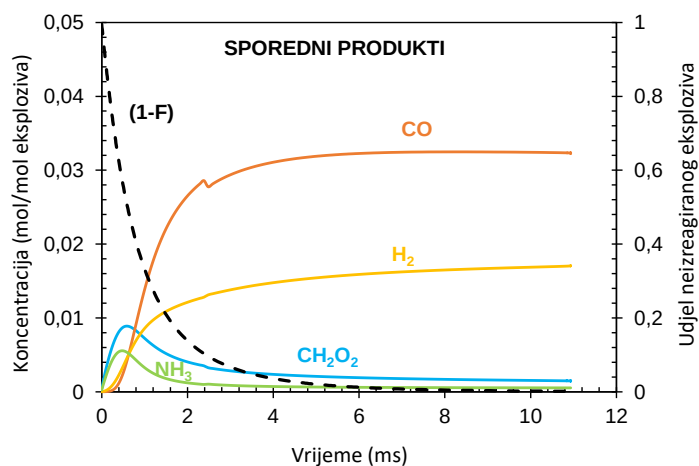
Numeričko modeliranje neidealne detonacije ANFO eksploziva

Tablica 22. Sastav detonacijskih produkata ANFO eksploziva u soničnoj točki

Sastav produkata u soničnoj točki		
	mol/mol eksploziva	mol %
H ₂ O	2,17614	61,629
N ₂	0,97916	27,730
CO ₂	0,32309	9,150
CO	0,03232	0,915
H ₂	0,01706	0,483
CH ₂ O ₂	0,00148	0,042
NH ₃	0,00053	0,015



Slika 94. Vremenska distribucija koncentracije glavnih detonacijskih produkata



Slika 95. Vremenska distribucija koncentracije sporednih detonacijskih produkata

Smanjenjem udjela neizreagiranog eksploziva ($1-F$), to jest porastom konverzije, raste koncentracija detonacijskih produkata, pogotovo H_2O i N_2 . Zanimljivo je za uočiti koncentraciju NH_3 i CH_2O_2 koja poraste na početku sonične zone ($0-1 \mu s$), gdje je tlak veći i temperatura manja, nakon čega im se koncentracija smanjuje do zanemarivih vrijednosti. Koncentracija NH_3 i CH_2O_2 pada u prve $2 \mu s$, a CO i H_2 raste do svog maksimalnog udjela nakon čega se ne mijenja više (Slika 95).

Promjena konverzije s vremenom unutar DDZ je vezana uz brzinu kemijskih reakcija i brzinu radijalne ekspanzije. Koncentracije pojedinih produkata i njihov molarni udjel unutar DDZ vezana je uz konverziju ANFO eksploziva te uz stanje kemijske ravnoteže kod danog p , T , F stanja. Naime, EXPLO5 izračunava ravnotežnu koncentraciju produkata za svako p , T , F stanje duž DDZ i izračunate koncentracije ovisne su o kemijskom aktivitetu pojedinog produkta. To je razlog što je kod većeg tlaka i manje temperature, tj. u blizini VNS (desno) molarni udjel CH_2O_2 i NH_3 veći, a udjel CO i H_2 manji, dok je kod više temperature i nižeg tlaka situacija obrnuta. Istovremeno, molarni udjel glavnih produkata (H_2O , N_2 i CO_2) se ne mijenja značajno duž DDZ.

8. Zaključak

U ovom radu eksperimentalno i putem numeričkog modeliranja istraživana je fenomen neidealne detonacije ANFO eksploziva, tj. detonacije koja odstupa od klasične Chapman-Jouguetove (CJ) teorije detonacije. Dok se CJ detonacija može opisati primjenom zakona očuvanja mase, energije i količine gibanja i termodinamičke ravnoteže bez razmatranja zone kemijskih reakcija, to ne vrijedi za neidealnu detonaciju. Uzajamni odnos brzine kemijskih reakcija i brzine radijalne ekspanzije detonacijskih produkata u zoni kemijskih reakcija određuje da li je i u kojoj mjeri detonacije neidealna. Iz toga slijedi glavni cilj istraživanja, to jest analiza ta dva čimbenika i njihovo ugrađivanje u Wood-Kirkwoodov model neidealne detonacije kako bi se modelirao utjecaj promjera eksplozivnog naboja na detonacijske parametre ANFO eksploziva.

Eksperimentalni dio rada odnosi se na istraživanje utjecaja promjera eksplozivnog naboja na brzinu detonacije i na radijus zakrivljenosti fronte detonacijskog vala. Istraživanje je obavljeno na uzorcima ANFO eksploziva promjera 71 mm do 152 mm i dužine 600 mm do 1000 mm, pri čemu je naboj punjen u PVC cijevi debljine stjenki 2-3 mm. Zbog malog odnosa mase PVC obloge i eksploziva, kao i same karakteristike obloge, utjecaj obloge na detonacijske parametre je praktički zanemariv.

Dokazano je da se brzina detonacije smanjuje smanjenjem naboja eksploziva od 4,65 km/s kod beskonačnog promjera (D_{id} , izračunato primjenom EXPLO5) do približno 1,5 km/s u blizini kritičnog promjera ($D/D_{id}=0,32$). U koordinatama $D - 1/R_0$ pad brzine detonacije jeskoro linearan do $D/D_{id}=0,45$ i slijedi Eyringovu jednadžbu, a u blizinu kritičnog promjera pad je strmiji. Oblik $D-1/R_0$ (veliki pad brzine detonacije s promjerom naboja) ukazuje na izrazitu neidealnost ANFO eksploziva i razlikuje se od krivulje idealnih eksploziva kod kojih se ne uočava značajniji utjecaj promjera naboja sve do kritičnog promjera.

Mjerenjem brzine detonacije na pojedinim segmentima duž naboja utvrđeno je da se brzina detonacije mijenja s udaljenošću od mjesta iniciranja. Promjena brzine duž naboja je karakteristična za iniciranje eksploziva udarnim valom –detonacijski val mora preći određenu udaljenost dok se ne uspostavi stabilna detonacija, ovisna

o osjetljivosti korištenog eksploziva i o jakosti inicirajućeg udarnog vala. Stabilna brzina detonacije ANFO eksploziva, iniciranog pentritskim pojačnikom detonacije mase 20 g, postiže se nakon 450 mm-800 mm (za promjere 71mm-152 mm), tj. nakon približno 5 promjera naboja. Ovaj podatak je od velike važnosti i objašnjava značajne razlike u podacima koji se navode u literaturi. Na ovaj način određena stabilna brzina detonacije u ovisnosti o promjeru naboja korištena je pri numeričkom modeliranju detonacije za „fino“ kalibriranje modela brzine reakcije.

S obzirom da je za izračun radijalne ekspanzije produkata primjenom Wood-Kirkwoodovog modela nužno poznavati radijus zakrivljenosti fronte detonacijskog vala, korištena je metoda eksperimentalnog mjerenja radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala primjenom elektro-optičke metode. Zaključeno je da jednadžba kružnice najbolje aproksimira eksperimentalno određeno kašnjenje $L=f(R)$. Analizom rezultata dokazano je da se veza radijusa zakrivljenosti i radijusa naboja može opisati eksponencijalnom jednadžbom. Taj oblik analitičke ovisnosti korišten je pri numeričkom modeliranju za izračunavanje radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala kod bilo kojeg zadanog promjera.

Za definiranje Arrheniusovog tipa modela brzine reakcija u reakcijskoj zoni i određivanje kinetičkih konstanti, nužnih za numeričko modeliranje, primijenjene su tehnike termičke analize (DSC i TGA), u temperaturnom području od 180 °C do 350 °C. DSC mjerenja su pokazala da se istovremeno odvija i isparavanje i termička razgradnja amonijeva nitrata i mineralnog ulja, te je teško pouzdano identificirati egzotermni DSC pik koji odgovara razgradnji. Zbog istog razloga TGA mjerenja daju još manje informacija o termičkoj razgradnji, tako da nije moguće razdvojiti procese i dobiti vrijednost kinetičkih parametara pojedinačnih procesa. Vrijednosti kinetičkih parametara dobivenih na temelju TGA mjerenja ($E = 89$ kJ/mol, $k_T = 6,67 \cdot 10^5$ 1/s) mogu se pripisati termičkom disocijacijskom isparavanju, dok vrijednosti dobivene na temelju DSC mjerenja iz lokalnog egzoternog dijela pika ($E = 133,2$ kJ/mol, $k_T = 4,28 \cdot 10^{10}$ 1/s) odgovaraju termičkoj razgradnji.

Konstanta u jednostupanjskom modelu brzine reakcija ovisne o tlaku određena je na temelju eksperimentalno dobivenih vrijednosti radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala, korištenjem veze između radijusa zakrivljenosti, širine reakcijske zone i brzine reakcija.

Za modeliranje neidealne detonacije korišten je termokemijski kod EXPLO5 s ugrađenim Wood-Kirkwoodovim modelom neidealne detonacije. Model koristi polu-empirijsku BKW jednadžbu stanja plinovitih detonacijskih produkata i Murnaghanovu jednadžbu za čvrste detonacijske produkte i neizreagirani eksploziv. Glavni rezultat izračuna je stabilna brzina detonacije za specificirani promjer naboja. U izračunu je korišten fiksni model radijalne ekspanzije, u kojem je radijus zakrivljenosti fronte detonacijskog vala kod specificiranog promjera naboja izračunat analitičkom jednadžbom izvedenom na temelju eksperimentalnih mjerenja.

Ispitivano je nekoliko kinetičkih modela (jednostupanjski i dvostupanjski, modeli koji uzimaju ovisnost brzine reakcija samo o tlaku ili samo o temperaturi, kako i složeniji modeli koji uzimaju u obzir ovisnost brzine i o tlaku i o temperaturi). Vrijednosti kinetičkih parametara određenih eksperimentalno primjenom termičke analize i izvedenih na temelju veze radijusa zakrivljenosti i brzine reakcija služili su kao početne okvirne vrijednosti pri modeliranju. Fino kalibriranje konstanti obavljeno je za svaki kinetički model na način da se mijenjanjem pojedinih konstanti nastojala što bolje opisati eksperimentalno dobivena ovisnost brzine detonacije o promjeru naboja te literaturni podaci o širini sonične zone.

Analiza kinetičkih modela je pokazala da model brzine reakcija PB_1,3 ($k_P = 0,06 \mu s^{-1} GPa^{-d}$ i $D = 1,3$) i TPB_1,4 ($k_T = 100 \mu s^{-1} GPa^{-n}$, $T_a = 2500 K$, $k_P = 0,05 \mu s^{-1} GPa^{-D}$ i $D = 1,4$) dobro opisuju eksperimentalno dobivenu $D-1/R_0$ krivulju. Navedeni modeli imaju mali broj podesivih parametara i lako ih je kalibrirati i ugraditi u EXPLO5. Oba modela daju zadovoljavajuće vrijednosti kritičnog promjera (redom 35,5 mm i 38,5 mm) i širinu sonične zone (redom 27,49 mm i 28,83 mm) usporedivu s rezultatima numeričkog modeliranja hidro-kodom COBRA (23,1 mm za $R_0=1000$ mm) (Sharpe i Braithwaite, 2005).

Kada su u pitanju modeli Arrheniusovog tipa (npr. TB_2500 i TPB_1.4) zaključeno je dobro slaganje eksperimentalne brzine detonacije i rezultata modeliranja dobije kod $T_a=2500$ K (tj. $E_a=20.8$ kJ/mol), što su nerealno niske vrijednosti i jako različite u odnosu na rezultate DSC analize. Činjenica da se reakcije kod ANFO eksploziva iniciraju znatno manjom energijom aktivacije nego je eksperimentalno dobivena ($E_a=132$ kJ/mol, DSC) sugerira iniciranje reakcija mehanizmom vrućih točaka. Kinetički model PB_1.3 je primjenjiv na stabilnu detonaciju dok je dvostupanjski model TPB_1.4 primjenjiv i za istraživanje mehanizma iniciranja ANFO eksploziva u slučajevima kada se reakcije iniciraju manje intenzivnim udarnim valom.

Rezultati numeričkog modeliranja uspoređeni su s literaturnim rezultatima dobivenim primjenom hidro-koda COBRA (Sharpe i Braithwaite, 2005) i CPeX-2D (Minchinton, 2015). S obzirom da COBRA koristi također jednostupanjski model brzine reakcije ovisne o tlaku, dobiveno je izuzetno dobro slaganje izračuna na velikom promjeru naboja i zadovoljavajuće slaganje na manjim promjerima. EXPLO5-Wood-Kirkwood model predviđa nešto širu soničnu zonu, veći tlak detonacije i veću konverziju u soničnoj točki u odnosu na hidro-kod CPeX-2D, koji koristi *Ignition&Growth* model brzine reakcija.

Jedna od najvećih prednosti numeričkog modeliranja neidealne detonacije je sigurno u mogućnosti prikaza vremenske i prostorne distribucije detonacijskih parametara unutar sonične zone. Zbog ekstremnih uvjeta (kratkog vremena, velikog tlaka i temperature), vrlo je malo mogućnosti eksperimentalnog određivanja strukture reakcijske zone eksploziva, te numeričko modeliranje uz odgovarajuću kalibraciju, predstavlja jedan od najboljih načina za bolje shvaćanje i razumijevanje procesa koji se odvijaju između fronte udarnog vala i sonične površine. Unutar rada pokazan je značajni utjecaj različitog tipa modela brzine reakcija, ali i utjecaj različitih kinetičkih parametara unutar istog modela na strukturu reakcijske zone, posebno na širinu i vrijeme trajanja sonične zone. Time se može zaključiti da je struktura i profil reakcijske zone neizostavni dio pri kalibriranju i validiranju modela neidealne detonacije i njegovih komponenti.

Preporuke za daljnji tijek istraživanja bazirale bi se na istraživanju utjecaja obloge, nalaženju veze između parametara obloge i promjera naboja, kao i interakciji stijenske mase i naboja ANFO eksploziva. Obloga i/ili stijenska masa značajno utječu na vrijednost radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala, pa bi se to iskoristilo kao prvi korak u istraživanju eksploziv-obloga interakcije. Osim navedenog, da bi se što više razumjela reakcijska zona i što bolje kalibrirali modeli brzine reakcija, nije dovoljno samo eksperimentalno određivanje $D-1/R_0$ krivulje nego i mjerenje vremenskog profila tlaka u soničnoj zoni.

Literatura

1. Aslam, T. D. i Stewart, D. S. (1999) „Detonation shock dynamics and comparisons with direct numerical simulation“, *Combustion Theory and Modelling*, 3(1), str. 77–101. doi: 10.1088/1364-7830/3/1/005.
2. Baum, F. A. (1975) *Fizika vzryva (The Physics of Explosion)*. 2nd editio. Moskva: Nauka.
3. Bdzil, J. B. (1981) „Steady-state two-dimensional detonation“, *Journal of Fluid Mechanics*, 108, str. 195–226.
4. Bdzil, J. B. i ostali (2002) *DSD front models: nonideal explosive detonation in ANFO*.
5. Bdzil, J. B. i Aslam, T. D. (2000) *Detonation front models: theories and methods*, Los Alamos National Laboratory. doi: 10.2307/j.ctt1ffjgnb.124.
6. Bdzil, J. B. i Stewart, D. S. (2007) „The dynamics of detonation in explosive systems“, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 39, str. 263–292. doi: 10.1146/annurev.fluid.38.050304.092049.
7. Bogdanov, J. i ostali (2019) „Shape of detonation wave in different energetic materials based on nitrocellulose and nitroglycerine“, *Scientific Technical Review*, 69(2), str. 32–35. doi: 10.5937/str1902032b.
8. Bowden, F. P. i Yoffe, Y. D. (1957) *Initiation and growth of explosion in liquids and solids*. Cambridge University Press.
9. Braithwaite, M. i ostali (1990) „A detonaton problem posed as a differential algebraic boundary value problem“, *Math. Engng. Ind.*, 3(1), str. 45–57.
10. Braithwaite, M., Cunningham, C. V. B. i Sharpe, G. J. (2006) „Modeling and numerical simulation of steady state detonations in highly non-ideal explosives“, u *International Detonation Symposium*.
11. Braithwaite, M. i Sharpe, G. J. (2002) *Non Ideal Detonation for Blasting Engineers*.
12. Braithwaite, M., Sharpe, G. J. i Chitombo, G. P. (2010) „Simulation of real detonations as an energy source term for the hybrid stress blasting model“, u *Rock Fragmentation by Blasting - Proceedings of the 9th International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting, FRAGBLAST 9*, str. 327–333.
13. Buczkowski, D. i Zygmunt, B. (2011) „Detonation properties of mixtures of ammonium nitrate based fertilizers and fuels“, *Central European Journal of Energetic Materials*, 8(2), str. 99–106.
14. Catanach, R. A. i Hill, L. G. (2002) „Diameter Effect Curve and Detonation Front Curvature Measurements for ANFO“, u *AIP Conference Proceedings*, str. 906–909. doi: 10.1063/1.1483684.
15. Chaturvedi, S. i Dave, P. N. (2013) „Review on Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate“, *Journal of Energetic Materials*, 31(1), str. 1–26. doi: 10.1080/07370652.2011.573523.
16. Clark, G. B. (1987) *Principle of rock fragmentation*. New York: John Wiley & Sons.
17. Cook, M. A. (1974) *The Science of Industrial Exsplosives*. Salt Lake City, Utah: IRECO Chemicals.
18. Cooper, P. W. (1996) *Explosives Engineering*. Wiley -VCH.
19. Cudzilo, S. i ostali (1995) „Shock initiation studies of ammonium nitrate explosives“, *Combustion and Flame*, 102(1–2), str. 64–72. doi: 10.1016/0010-2180(95)00011-T.

20. Dobrilović, M., Bohanek, V. i Žganec, S. (2014) „Influence of explosive charge temperature on the velocity of detonation of ANFO explosives“, *Central European Journal of Energetic Materials*, 11(2), str. 191–197.
21. Dorsett, H. i Cliff, M. D. (2003) *Detonation Front Curvature Measurements and Aquarium Tests of Tritonal Variants*. Dostupno na: <http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA484053>.
22. Dremin, A. N. (1990) „Physics and Chemistry of Explosions - The New Scientific Trend“, u *18th Symposium on Explosive Materials*, str. 79–91.
23. Dremin, A. N., Shvedov, K. K. i Avdonin, O. S. (1970) „Shock compressibility and temperature of certain explosives in the porous state“, *Combustion, Explosives, Shock Waves*, 6, str. 449–455. doi: doi.org/10.1007/BF00742780.
24. Duff, R. E. i Houston, E. (1955) „Measurement of the C-J pressure and reaction zone length in a detonating high explosive“, *The Journal of Chemical Physics*, 23(7), str. 1268–1273. doi: 10.1063/1.1742255.
25. Esen, S. (2004) *A non-ideal detonation model for commercial explosives*. University of Queensland.
26. Esen, S. (2008) „A new non-ideal detonation code for evaluating the performance of commercial explosives“, *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 41, str. 467–497.
27. Esen, S., Souers, P. C. i Vitello, P. (2005) „Prediction of the non-ideal detonation performance of commercial explosives using the DeNE and JWL++codes“, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 64(14), str. 1889–1914. doi: 10.1002/nme.1424.
28. Ester, Z. (2005) *Miniranje I. Eksplozivne tvari, svojstva i metode ispitivanja*. Zagreb: Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
29. Fickett, W. i Davis, W. C. (2000) *Detonation Theory and Experiment*. Mineola, New York: Dover Publications, INC.
30. Flynn, J. H. (1983) „The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates“, *Journal of Thermal Analysis*, 27, str. 95–102.
31. Flynn, J. H. i Wall, L. A. (1966) „A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data“, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 4(5), str. 323–328. doi: 10.1098/rstb.1968.0133.
32. Fried, L. E. i ostali (1997) *Adding Kinetics and Hydrodynamics to the CHEETAH Thermochemical Code*.
33. Fried, L. E., Howard, W. M. i Souers, P. C. (1998) *Cheetah 2.0 User's Manual*.
34. Higgins, A. J. (2012) „Steady one-dimensional detonations“, u Zhang, F. (ur.) *Shock Wave Science and Technology Reference Library*. Springer-Verlag Berlin, str. 33–105. doi: 10.1007/978-3-642-22967-1.
35. Hill, L. G., Bdzil, J. B. i Aslam, T. D. (1998) „Front curvature rate stick measurements and detonation shock dynamics calibration for PBX 9502 over a wide temperature range“, u *11th Detonation (International) Symposium*, str. 1029–1037.
36. Hobbs, M. L. i Baer, M. R. (1992) „Calibrating the BKW-EOS with a large product species data base and measured C-J properties“, u *10th International Detonation Symposium*. Boston, MA, USA, str. 414–423.
37. Howard, W. M., Fried, L. E. i Souers, P. C. (1998) „Kinetic Modeling of Non-Ideal Explosives with Cheetah“, u *International Symposium on Detonation*.
38. Howard, W. M., Fried, L. E. i Souers, P. C. (1999) „Kinetic Modeling of Non-

- Ideal Explosives“, u *International Workshop on the Modeling of Non-Ideal Explosives*.
39. HRN EN 13631-14:2004 (2004) *Eksplzivni za civilnu uporeabu - Jaki eksplozivni - 14. dio: Određivanje brzine detonacije (EN 13631-14:2004)*. Dostupno na: <http://eprints.uanl.mx/5481/1/1020149995.PDF>.
 40. Hurley, C. (2013) *Development of ammonium nitrate based explosives to optimize explosive properties and explosive welding parameters used during explosive cladding*. Colorado School of Mines.
 41. Jackson, S. I. (2016) „The dependence of Ammonium-Nitrate Fuel-Oil (ANFO) detonation on confinement“, u *Proceedings of the Combustion Institute*. Elsevier Inc., str. 2791–2798. doi: 10.1016/j.proci.2016.09.027.
 42. Jackson, S. I., Kiyanda, C. B. i Short, M. (2009) „Precursor detonation wave development in ANFO due to aluminium confinement“, u *14th International Detonation Symposium*, str. 740–749.
 43. Jackson, S. I., Kiyanda, C. B. i Short, M. (2010) „Precursor detonation wave development in ANFO due to aluminum confinement“, u *14th International Detonation Symposium*, str. 740–749.
 44. Jackson, S. I., Kiyanda, C. B. i Short, M. (2011) „Experimental observations of detonation in ammonium-nitrate-fuel-oil (ANFO) surrounded by a high-sound-speed, shockless, aluminum confiner“, u *Proceedings of the Combustion Institute*. Elsevier Inc., str. 2219–2226. doi: 10.1016/j.proci.2010.07.084.
 45. Jackson, S. I. i Short, M. (2015) „Scaling of detonation velocity in cylinder and slab geometries for ideal, insensitive and non-ideal explosives“, *Journal of Fluid Mechanics*, 773, str. 224–266. doi: 10.1017/jfm.2015.240.
 46. Johansson, C. H. i Persson, P. A. (1970) *Detonics of High Explosives*. Academic Press.
 47. Kennedy, D. L. (1995) „The Challenge of Non-Ideal Detonation“, *Journal de Physique IV*, 05.
 48. Kennedy, D. L. (1998) „Multi-valued normal shock velocity vs. curvature relationships for highly non-ideal explosives“, u *International Detonation Symposium*, str. 181–192.
 49. Kirby, I. J. i Chan, S. K. (2006) „Analysis of VOD-diameter data using an analytical two-dimensional non-ideal detonation model“, u *AIP Conference Proceedings*, str. 453–456. doi: 10.1063/1.2263358.
 50. Kirby, I. J. i Leiper, G. A. (1985) „A small divergent detonation theory for intermolecular explosives“, u *8th International Detonation Symposium*. Dostupno na: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:A+small+divergent+detonation+theory+for+intermolecular+explosives#0>.
 51. Kittell, D. E., Cummock, N. R. i Son, S. F. (2016) „Reactive flow modeling of small scale detonation failure experiments for a baseline non-ideal explosive“, *Journal of Applied Physics*, 120(6). doi: 10.1063/1.4959818.
 52. Kiyanda, C. B. (2010) *Detonation modelling of non-ideal high explosives*. University of Illinois.
 53. Kok, M. V. i Topa, E. (2016) „Combustion characteristics and kinetics of diesel and canola oil samples“, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 38(7), str. 967–974. doi: 10.1080/15567036.2015.1118580.
 54. Korošec, R. C., Kajič, P. i Bukovec, P. (2007) „Determination of water, ammonium nitrate and sodium nitrate content in ‘water-in-oil’ emulsions using

- TG and DSC“, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89(2), str. 619–624. doi: 10.1007/s10973-006-7609-z.
55. Krsnik, J. (1989) *Miniranje*. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, OOUR Institut za rudarstvo, geotehniku i naftu.
 56. Künzel, M. i ostali (2019) „Simultaneous measurement of detonation velocity and detonation front curvature using fiber optic probe“, u *22nd Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials*, str. 503–508.
 57. Künzel, M., Kucera, J. i Pachman, J. (2017) „OPTIMEX: Detonation pressure measurement using passive optical system“, u *Proc. 20th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*, str. 726–730.
 58. Lee, E. L. i Tarver, C. M. (1980) „Phenomenological model of shock initiation in heterogeneous explosives“, *Physics of Fluids*, 23(12), str. 2362–2372. doi: 10.1063/1.862940.
 59. Leiper, G. A., Kirby, I. J. i Hackett, A. (1985) „Determination of reaction rate in intermolecular explosives using electromagnetic particle velocity gauge“, u *8th International Detonation Symposium*, str. 187–195.
 60. Mader, C. L. (2007) *Numerical Modeling of Explosives and Propellants*. 3rd editio. CRC Press.
 61. Menikoff, R. i Shaw, M. S. (2011) „Modeling detonation waves in nitromethane“, *Combustion and Flame*, 158(12), str. 2549–2558. doi: 10.1016/j.combustflame.2011.05.009.
 62. Meyer, R., Köhler, J. i Homburg, A. (2007) *Explosives, sixth, completely revised edition*. Wiley-VCH & CO. KGaA, Weinheim. Dostupno na: Wiley-VCH.
 63. Minchinton, A. (2015) „On the Influence of Fundamental Detonics on Blasting Practice“, u *11th International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting*, str. 41–54.
 64. Miyake, A. i ostali (2007) „Detonation characteristics of ammonium nitrate and activated carbon mixtures“, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 20, str. 584–588.
 65. Mulford, R. N., Swift, D. C. i Braithwaite, M. (2001) „Temperature-based reactive flow model for ANFO“, u *Proc. International Workshop on Non-Ideal Explosives*. Socorro, NM, USA.
 66. Nagatani, M. i ostali (1967) „Heat Capacities and Thermodynamic Properties of Ammonium Nitrate Crystal: Phase Transitions between Stable and Metastable Phases“, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 40(8), str. 1833–1844. doi: 10.1246/bcsj.40.1833.
 67. Oxley, J. C., Kaushik, S. M. i Gilson, N. S. (1989) „Thermal decomposition of ammonium nitrate based composites“, *Thermochimica Acta*, 153, str. 269–286. doi: 10.1002/fam.2797.
 68. Oxley, J. C., Smith, J. L. i Wang, W. (1994) „Compatibility of ammonium nitrate with monomolecular explosives. 1“, *Journal of Physical Chemistry*, 98(14), str. 3893–3900. doi: 10.1021/j100065a053.
 69. Ozawa, T. (1970) „Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis“, *Journal of Thermal Analysis*, 2(3), str. 301–324. doi: 10.1007/BF01911411.
 70. Pachman, J. i ostali (2016) „Optimex: Measurement of detonation front curvature with a passive fiber optical system“, *Central European Journal of Energetic Materials*, 13(4), str. 807–820. doi: 10.22211/cejem/62776.
 71. Pachman, J. i ostali (2017) „A comparison of methods for detonation pressure measurement“, *Shock Waves*, 28(2), str. 217–225. doi: 10.1007/s00193-017-

- 0761-5.
72. Park, J., Youn, S. i Lee, J. (2017) „Calibration and verification of the reaction rate for an insensitive PBX“, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 31(12), str. 6019–6032. doi: 10.1007/s12206-017-1146-5.
 73. Partom, Y. (2015) „Corner turning modeling with a temperature dependent reactive flow model“, u *15th International Detonation Symposium*, str. 1190–1195.
 74. Peugeot, F. i Sharp, M. (2002) „NIMIC nations collaborative efforts in shock modelling - Reactive models for hydrocode: past, present and future“, u *5th International Symposium on High Dynamic Pressures*, str. 127.
 75. Price, M. A. i Ghee, A. H. (2009) „Modeling for Detonation and Energy Release from Peroxides and Non-Ideal Improvised Explosives“, *Central European Journal of Energetic Materials*, 6, str. 239–254. Dostupno na: http://yadda.icm.edu.pl/yadda/element/bwmeta1.element.baztech-article-BAT1-0034-0035/c/httpwww_wydawnictwa_ipo_waw_plcejemcejem-3-4-2009price.pdf.
 76. Robbins, D. L. i ostali (2011) „Hugoniot and properties of diesel fuel used in ANFO“, u *17th APS SCCM Conference*, str. 828–831. doi: 10.1063/1.3686406.
 77. Sandstrom, F. W. i ostali (1999) „Diameter effect and detonation front curvature of ideal and non-ideal explosives“, *Shock Compression of Condensed Materials*, str. 825–828. doi: 10.1063/1.1303597.
 78. Schoch, S. i Nikiforakis, N. (2015) „Numerical modelling of underwater detonation of non-ideal condensed-phase explosives“, *Physics of Fluids*, 27(1), str. 1–23. doi: 10.1063/1.4905337.
 79. Sharpe, G. J. i Braithwaite, M. (2005) „Steady non-ideal detonations in cylindrical sticks of explosives“, *Journal of Engineering Mathematics*, 53(1), str. 39–58. doi: 10.1007/s10665-005-5570-7.
 80. Sheffield, S. A. i Engelke, R. (2009) „Condensed-phase explosives: shock initiation and detonation phenomena“, u Horie, Y. (ur.) *Shock Wave Science and Technology Reference Library*. Springer, Berlin Heidelberg, str. 1–64. doi: 10.1007/978-3-540-77080-0_1.
 81. Short, M. i ostali (2009) „Detonation shock dynamics calibration for non-ideal HE: ANFO“, u *AIP Conference Proceedings*, str. 189–192. doi: 10.1063/1.3295099.
 82. Short, M. i ostali (2010) „Simulation of detonation of ammonium nitrate fuel oil mixture confined by aluminum: Edge angles for DSD“, u *14th International Detonation Symposium*, str. 769–778.
 83. Sinditskii, V. P. i ostali (2005) „Ammonium nitrate: Combustion mechanism and the role of additives“, *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 30(4), str. 269–280.
 84. Souers, P. C. (1997) „Size effect and detonation front curvature“, *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 22, str. 221–225.
 85. Souers, P. C. (1998) *A Library of Prompt Detonation Reaction Zone Data*, Lawrence Livermore National Laboratory.
 86. Souers, P. C. i ostali (2004) „The Effects of Containment on Detonation Velocity“, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 29(1), str. 19–26. doi: 10.1002/prop.200400028.
 87. Souers, P. C. i Garza, R. (1998) „Kinetic Information from Detonation Front Curvature“, u *11th International Detonation Symposium*. Snowmass, CO, USA.

88. Souers, P. C. i Vitello, P. (2004) *ANFO Calculations for Sedat Esen*.
89. *Standard test method for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials using differential scanning calorimetry and the Flynn-Wall-Ozawa method* (2005).
90. Starink, M. J. (2003) „The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods“, *Thermochimica Acta*, 404(1–2), str. 163–176. doi: 10.1016/S0040-6031(03)00144-8.
91. Stephenson, C. C., Bentz, D. R. i Stevenson, D. A. (1955) „The Heat Capacity of Ammonium Nitrate from 15 to 315 K“, *Journal of American Chemical Society*, 77(8), str. 2161–2169.
92. Stewart, D. S. i Yao, J. (1998) „The Normal Detonation Shock Velocity - Curvature Relationship for Materials with Non-ideal EOS and Multiple Turning Points“, *Combustion and Flame*, 113, str. 224–235.
93. Štimac, B. i ostali (2019) „Detonation reaction zone in nitromethane : Experimental and numerical studies“, u *New Trends in Research of Energetic Materials*. Pardubice.
94. Štimac, B. i ostali (2020) „Numerical modelling of non-ideal detonation in ANFO explosives applying Wood-Kirkwood theory coupled with EXPLO5 thermochemical code“, *Defence Technology*. doi:10.1016/j.dt.2020.09.014.
95. Sućeska, M. (1995) *Test methods for explosives*. Uredio R. A. Graham. Springer - Verlag New York. doi: 10.1007/978-1-4612-0797-9.
96. Sućeska, M. (1997) „Experimental determination of detonation velocity“, *FRAGBLAST - International Journal of Blasting and Fragmentation*, 1, str. 261–284.
97. Sućeska, M. (2001) *Eksplodije i eksplozivi: njihova mirnodopska primjena*. Zagreb: Brodarski Institut.
98. Sućeska, M. (2018) *EXPLO5 Version V6.05 Users`s Guide*.
99. Swift, D. C. i Braithwaite, M. (2000) „Temperature-dependent reactive flow for non-ideal explosives“, u *AIP Conference Proceedings - Shock Compression of Condensed Matter*, str. 207–210. doi: 10.1063/1.1303457.
100. Trzciński, W. A. i ostali (2008) „Study of the effect of additive particle size on non-ideal explosive performance“, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 33(3), str. 227–235. doi: 10.1002/prop.200800005.
101. Trzciński, W. A. i Barcz, K. (2012) „Investigation of blast wave characteristics for layered thermobaric charges“, *Shock Waves*, 22(2), str. 119–127. doi: 10.1007/s00193-012-0357-z.
102. Vyazovkin, S. i ostali (2011) „ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data“, *Thermochimica Acta*, 520(1–2), str. 1–19. doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
103. Vyazovkin, S., Clawson, J. S. i Wight, C. A. (2001) „Thermal dissociation kinetics of solid and liquid ammonium nitrate“, *Chemistry of Materials*, 13(3), str. 960–966. doi: 10.1021/cm000708c.
104. Wang, G. i ostali (2010) „A 3D smoothed particle hydrodynamics method with reactive flow model for the simulation of ANFO“, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 35(4), str. 566–575. doi: 10.1002/prop.201400244.
105. Wood, W. W. i Kirkwood, J. G. (1954) „Diameter effect in condensed explosives. the relation between velocity and radius of curvature of the detonation wave“, *The Journal of Chemical Physics*, 22(11), str. 1920–1924. doi: 10.1063/1.1739940.

106. Xiong, W. (1985) „A study on thermodynamic functions of detonation products“, *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 10, str. 47–52.
107. Yi, C., Nyberg, U. i Johansson, D. (2018) „Calibration and validation of reactive flow model parameters for an emulsion explosive“, *FragBlast 12: Proc. 12th Int. Symp. on Rock Fragmentation by Blasting*, (June), str. 459–468.
108. Zapp, K. H. i ostali (2012) „Ammonium Compounds“, u *Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ullmann*. 6th editio. Weinheim: Wiley -VCH & Co., str. 243–265.
109. Zygmunt, B. i Buczkowski, D. (2007) „Influence of ammonium nitrate prills' properties on detonation velocity of ANFO“, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 32(5), str. 411–414. doi: 10.1002/prop.200700045.

Web stranice

1. https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_ammonium_nitrate_disasters
2. <https://www.start.umd.edu/gtd/>
3. ["Afghanistan bans chemical used to make bombs". The Guardian. AP Foreign. 22 January 2010. Retrieved 3 March 2019](#)
4. <https://www.perkinelmer.com/category/thermogravimetry-tga-instruments>
5. <http://www.nlreg.com/circular.htm>

Popis slika

<i>Slika 1. Tipovi eksplozivnih kemijskih reakcija (Baum, 1975)</i>	<i>5</i>
<i>Slika 2. Podjela eksplozivnih smjesa (Sućeska, 2001)</i>	<i>6</i>
<i>Slika 3. Ovisnost detonacijskih svojstava: a) o promjeru eksplozivnog naboja (Johansson i Persson, 1970), b) o početnoj gustoći (Zygmunt i Buczkowski, 2007), c) o početnoj temperaturi i načinu iniciranja (Dobrilović, Bohanek i Žganec, 2014), d) o oblozi (Minchinton, 2015).....</i>	<i>8</i>
<i>Slika 4. Vrijednosti detonacijskih parametara idealne detonacije ANFO eksploziva izračunate pomoću EXPLO5 računalnog koda.....</i>	<i>9</i>
<i>Slika 5. Granule amonijevog nitrata (Zygmunt i Buczkowski, 2007).....</i>	<i>10</i>
<i>Slika 6. DSC termogram čistog amonijevog nitrata (Korošec, Kajič i Bukovec, 2007)</i>	<i>11</i>
<i>Slika 7. Prikaz udarnog vala (prema Sućeska, neobjavljeni rad)</i>	<i>15</i>
<i>Slika 8. Parametri stanja sredine u udarnoj cijevi ispred i iza fronte udarnog vala (Baum, 1975)</i>	<i>16</i>
<i>Slika 9. Prikaz prostiranja detonacije stvaranja tlačnog udarnog vala u okolnom mediju (detonacija pentrita u šupljini bloku od pleksiglasa (Sućeska, neobjavljeni rad)</i>	<i>18</i>
<i>Slika 10. Pojednostavljeni prikaz CJ detonacijskog modela</i>	<i>19</i>
<i>Slika 11. Pojednostavljeni prikaz ZND detonacijskog modela</i>	<i>20</i>
<i>Slika 12. Fizički prikazi detonacije kao pV dijagram (lijevo) i px dijagram (desno)</i>	<i>23</i>
<i>Slika 13. Standardni px dijagrama za različite obloge (Sućeska, 2018)</i>	<i>23</i>
<i>Slika 14. Prikaz neidealne detonacije (Peugeot i Sharp, 2002) (lijevo) i udarne adijabate parcijalno reagiranog eksploziva (Sućeska, 2018) (desno).....</i>	<i>25</i>
<i>Slika 15. Prikaz koordinatnog sustava za WK teoriju blago divergentnog toka (Fickett i Davis, 2000)</i>	<i>29</i>
<i>Slika 16. Elementi modela neidealne detonacije</i>	<i>32</i>
<i>Slika 17. Shematski prikaz interakcije EXPLO5 i Wood-Kirkwoodovog modela, prema (Sućeska, 2018)</i>	<i>35</i>
<i>Slika 18. Određivanje brzine detonacije kod koje je sonični uvjet ispunjen (lijevo) i određivanje sonične točke kod specificirane brzine detonacije (desno) (Sućeska, 2018).....</i>	<i>37</i>
<i>Slika 19. Prikaz radijusa zakrivljenosti (Kirby i Leiper, 1985)</i>	<i>40</i>
<i>Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti omjera R_f/R_o o omjeru $R_o/2R_c$ (Souers, 1998)</i>	<i>42</i>
<i>Slika 21. Primjer prikaza brzine kemijskih reakcija i konverzije kao funkcije vremena</i>	<i>43</i>
<i>Slika 22. Prikaz detonacijskog procesa i strukture detonacijskog vala (prema Sućeska, 1995)</i>	<i>51</i>
<i>Slika 23. Shema spajanja električnog brojača (lijevo) i osciloskopa (desno) (Sućeska, 1995) ..</i>	<i>53</i>
<i>Slika 24. Krivulja zakrivljenosti dobivene korištenjem brze kamere (Jackson, Kiyanda i Short, 2010) (lijevo); postav za mjerenje radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala (Pachman i ostali, 2016).....</i>	<i>55</i>

<i>Slika 25. Kvadratni tip krivulja zakrivljenosti fronte detonacijskog vala za tri cilindrična naboja ANFO eksploziva različitog promjera (lijevo) (Souers i Garza, 1998) i skica zone reakcije i fronte zakrivljenosti (desno) (Souers i Garza, 1998)</i>	<i>56</i>
<i>Slika 26. Prikaz prostiranja detonacije prema teoriji dinamike fronte detonacijskog vala (Bdzil i Stewart, 2007)</i>	<i>57</i>
<i>Slika 27. Primjer eksperimentalno dobivene ovisnosti brzine detonacije o zakrivljenosti kod ANFO eksploziva različitog radijuse naboja (Bdzil i ostali, 2002)</i>	<i>59</i>
<i>Slika 28. Shematski postav mjerenja brzine detonacije pomoću metalne pločice i PDV sonde (gore), PMMA optički transparentnog materijala i PDV sonde (sredina) i inertnog materijala i optičkih vlakana (dolje) (Pachman i ostali, 2017)</i>	<i>62</i>
<i>Slika 29. Plan ispitivanja</i>	<i>63</i>
<i>Slika 30. Pakaez eksploziv</i>	<i>64</i>
<i>Slika 31. Explomet-Fo-2000 (lijevo); Explomet 2 (sredina); optičko vlakno (desno).....</i>	<i>66</i>
<i>Slika 32. Diferencijski pretražni kalorimetar, Mettler Toledo DSC 823e</i>	<i>67</i>
<i>Slika 33. Perkin Elmer TGA4000 (https://www.perkinelmer.com/category/thermogravimetry-tga-instruments).....</i>	<i>67</i>
<i>Slika 34. Shematski prikaz principa određivanja brzine detonacije</i>	<i>68</i>
<i>Slika 35. Shematski prikaz naboja za određivanje brzine detonacije na više segmenata</i>	<i>69</i>
<i>Slika 36. Primjer postava za mjerenje brzine detonacije u terenskim uvjetima.....</i>	<i>71</i>
<i>Slika 37. Primjer "prekida" detonacije kod eksplozivnog naboja početnog promjera 50 mm ..</i>	<i>71</i>
<i>Slika 38. Shema određivanja udaljenosti od mjesta iniciranja na primjeru promjera 71 mm ..</i>	<i>72</i>
<i>Slika 39. Prikaz promjene brzine detonacije ANFO eksploziva sa udaljenošću od mjesta iniciranja (Napomena: brzina detonacije u mjestu iniciranja je jednaka brzini detonacije pojačnika detonacije).....</i>	<i>75</i>
<i>Slika 40. Prostiranje detonacijskog vala u x-t koordinatama na zadnja 3 segmenta za naboj promjera 71 mm</i>	<i>76</i>
<i>Slika 41. Prostiranje detonacijskog vala u x-t koordinatama na zadnja 3 segmenta za naboj promjera 105 mm</i>	<i>76</i>
<i>Slika 42. Prostiranje detonacijskog vala u x-t koordinatama na zadnja 3 segmenta za naboj promjera 120 mm</i>	<i>76</i>
<i>Slika 43. Prostiranje detonacijskog vala u x-t koordinatama na zadnja 3 segmenta za naboj promjera 152 mm</i>	<i>77</i>
<i>Slika 44. Literaturni podatci o ovisnosti brzine detonacije o inverznom polumjera ANFO eksploziva</i>	<i>78</i>
<i>Slika 45. Usporedba eksperimentalno dobivene ovisnosti brzine detonacije ANFO eksploziva o polumjeru u usporedbi s rezultatima drugih autora (Eyringova jednadžba)</i>	<i>79</i>
<i>Slika 46. Usporedba eksperimentalno dobivene ovisnosti brzine detonacije ANFO eksploziva o inverznom polumjeru u usporedbi s rezultatima drugih autora (Eyringova jednadžba)</i>	<i>79</i>

<i>Slika 47. Shematski prikaz određivanja radijusa zakrivljenosti</i>	<i>81</i>
<i>Slika 48. Shema držača za optička vlakna (lijevo) i pozicije optičkih vlakana (desno)</i> <i>(napomena: x_i je radijalni položaj vlakna, Δt_i vrijeme kašnjenja dolaska detonacijskog vala</i> <i>između dva susjedna vlakna)</i>	<i>82</i>
<i>Slika 49. Primjer postava za određivanje radijusa zakrivljenosti fronte detonacijskog vala u</i> <i>terenskim uvjetima</i>	<i>83</i>
<i>Slika 50. Prikaz zaostajanja fronte detonacijskog vala u funkciji radijalne udaljenost</i>	<i>86</i>
<i>Slika 51. Zaostajanje detonacijske fronte sa udaljenošću od aksijalne osi za promjer naboja 71</i> <i>mm</i>	<i>87</i>
<i>Slika 52. Zaostajanje detonacijske fronte sa udaljenošću od aksijalne osi za promjer naboja</i> <i>105 mm</i>	<i>87</i>
<i>Slika 53. Zaostajanje detonacijske fronte sa udaljenošću od aksijalne osi za promjer naboja</i> <i>120 mm</i>	<i>87</i>
<i>Slika 54. Zaostajanje detonacijske fronte sa udaljenošću od aksijalne osi za promjer naboja</i> <i>152 mm</i>	<i>87</i>
<i>Slika 55. Usporedba dobivenih vrijednosti radijusa zakrivljenosti za različite promjere naboja s</i> <i>literaturnim podacima</i>	<i>89</i>
<i>Slika 56. Ovisnost radijusa zakrivljenosti o brzini detonacije</i>	<i>90</i>
<i>Slika 57. Usporedba vrijednosti radijusa zakrivljenosti dobivenog primjenom različitih</i> <i>jednadžbi u funkciji radijusa eksplozivnog naboja</i>	<i>91</i>
<i>Slika 58. DSC termogram ANFO eksploziva (brzina grijanja 10 °C/min, masa 10,2 mg)</i>	<i>97</i>
<i>Slika 59. TGA termogram ANFO eksploziva (brzina grijanja 10 °C/min, masa 10 mg)</i>	<i>98</i>
<i>Slika 60. DSC termogrami ANFO eksploziva kod različitih brzina grijanja</i>	<i>99</i>
<i>Slika 61. Ovisnost $\log(\delta/T_m^{1.92})$ o inverznoj temperaturi</i>	<i>100</i>
<i>Slika 62. TGA termogrami ANFO eksploziva pri različitim brzinama grijanja</i>	<i>102</i>
<i>Slika 63. Ovisnost $\ln(\delta/T_m^{1.92})$ o inverznoj temperaturi kod različitih konverzija</i>	<i>103</i>
<i>Slika 64. Ovisnost energije aktivacije o konverziji ANFO eksploziva</i>	<i>103</i>
<i>Slika 65. Elementi modela neidealne detonacije</i>	<i>105</i>
<i>Slika 66. Određivanje samoprostiruće stabilne brzine detonacije ANFO eksploziva gustoće 0,8</i> <i>g/cm³ na $R_0=1000$ mm</i>	<i>106</i>
<i>Slika 67. Detaljni izračun neidealne detonacije ANFO eksploziva gustoće 0,8 g/cm³ ($R_0=1000$</i> <i>mm) pomoću EXPLO5 termokemijskog koda</i>	<i>107</i>
<i>Slika 68. Brzina detonacije vs. inverzni promjer naboja za jednostupanjski model brzine</i> <i>reakcija ovisne o tlaku PB_2</i>	<i>115</i>
<i>Slika 69. Brzina detonacije vs. inverzni promjer naboja za jednostupanjske modele brzine</i> <i>reakcija ovisne o tlaku</i>	<i>117</i>
<i>Slika 70. Brzina detonacije vs. inverzni promjer naboja za modele brzine reakcija ovisne o</i> <i>tlaku u dva koraka</i>	<i>120</i>

<i>Slika 71. Ovisnost $Y(D)$-D izračunata primjenom TB modela i DSC kinetičkih parametara (lijevo) i modificiranih TGA kinetičkih parametara (desno)</i>	<i>123</i>
<i>Slika 72. Grafički prikaz utjecaja brzine detonacije na parametre u Von Neumann piku</i>	<i>124</i>
<i>Slika 73. Ovisnost temperature i tlaka u Von Neumann piku o brzini detonacije ANFO eksploziva</i>	<i>124</i>
<i>Slika 74. Ovisnost brzine reakcija u VNS o temperaturi kod različitih vrijednosti kinetičkih parametara</i>	<i>126</i>
<i>Slika 75. Brzina detonacije vs. inverzni radijus naboja za jednostupanjske modele brzine reakcija ovisne o temperaturi (TB) i dvostupanjske modele brzine reakcija ovisne o temperaturi i tlaku (TPB).....</i>	<i>128</i>
<i>Slika 76. Utjecaj modela brzine reakcija na brzinu reakcija na $R_0=1000$ mm</i>	<i>131</i>
<i>Slika 77. Utjecaj modela brzine kemijskih reakcija na konverziju $R_0=1000$ mm.....</i>	<i>131</i>
<i>Slika 78. Utjecaj promjera naboja i modela brzine reakcija na izreagiranu frakciju u CJ točki</i>	<i>132</i>
<i>Slika 79. Utjecaj promjera naboja i modela brzine reakcija na vrijeme trajanja sonične zone</i>	<i>133</i>
<i>Slika 80. Utjecaj promjera naboja i modela brzine reakcija na širinu sonične zone.....</i>	<i>133</i>
<i>Slika 81. Utjecaj promjera naboja i modela brzine reakcija na tlak detonacije.....</i>	<i>134</i>
<i>Slika 82. Usporedba prostorne distribucije tlaka unutar sonične zone na $R_0=1000$ mm za model PB_1,3 sa Sharpe&Braithwaite (2005)</i>	<i>138</i>
<i>Slika 83. Usporedba prostorne distribucije tlaka unutar sonične zone na $R_0=1000$ mm za model TPB_1,4 sa Sharpe&Braithwaite (2005)</i>	<i>138</i>
<i>Slika 84. Usporedba prostorne distribucije konverzije unutar sonične zone na $R_0=1000$ mm za model PB_1,3 sa Sharpe&Braithwaite (2005)</i>	<i>139</i>
<i>Slika 85. Usporedba prostorne distribucije konverzije unutar sonične zone na $R_0=1000$ mm za model TPB_1,4 sa Sharpe&Braithwaite (2005)</i>	<i>139</i>
<i>Slika 86. Usporedba vremenske distribucije tlaka unutar sonične zone primjenom model PB_1,3 s Minchintonom (2015)</i>	<i>142</i>
<i>Slika 87. Usporedba vremenske distribucije konverzije i brzine reakcija unutar sonične zone primjenom model PB_1,3 s Minchintonom (2015)</i>	<i>142</i>
<i>Slika 88. Izračunata vremenska distribucija tlaka, gustoće i konverzije u DDZ ANFO eksploziva primjenom PB_1,3 modela</i>	<i>145</i>
<i>Slika 89. Izračunata vremenska distribucija tlaka, gustoće i konverzije u DDZ ANFO eksploziva primjenom TB_2500 modela</i>	<i>145</i>
<i>Slika 90. Izračunata vremenska distribucija brzine čestica, brzine zvuka i temperature u DDZ ANFO eksploziva primjenom PB_1,3 modela.....</i>	<i>146</i>
<i>Slika 91. Izračunata vremenska distribucija brzine čestica, brzine zvuka i temperature u DDZ ANFO eksploziva primjenom TB_2500 modela</i>	<i>146</i>

<i>Slika 92. Vremenska distribucija udjela neizreagiranog eksploziva s ukupnom koncentracijom detonacijskih produkata</i>	<i>148</i>
<i>Slika 93. Vremenska distribucija udjela neizreagiranog eksploziva s tlakom i temperaturom</i>	<i>148</i>
<i>Slika 94. Vremenska distribucija koncentracije glavnih detonacijskih produkata</i>	<i>149</i>
<i>Slika 95. Vremenska distribucija koncentracije sporednih detonacijskih produkata</i>	<i>149</i>

Popis tablica

<i>Tablica 1. Teorijske značajke eksploziva Pakaex prema specifikaciji proizvođača</i>	<i>65</i>
<i>Tablica 2. Svojstva APG 20 pojačnika prema specifikaciji proizvođača (Dobrilović, Bohanek i Žganec, 2014)</i>	<i>65</i>
<i>Tablica 3. Dimenzije i gustoće eksplozivnih naboja ANFO eksploziva korištenih za određivanje brzine detonacije</i>	<i>70</i>
<i>Tablica 4. Duljine segmenta naboja ANFO eksploziva za određivanje brzine detonacije</i>	<i>70</i>
<i>Tablica 5. Izmjerene vrijednosti brzine detonacije ANFO eksploziva u ovisnosti o promjeru naboja i udaljenosti od mjesta iniciranje</i>	<i>73</i>
<i>Tablica 6. Usporedba dobivenih vrijednosti brzine detonacije ANFO eksploziva s literaturnim podacima</i>	<i>77</i>
<i>Tablica 7. Dimenzije i gustoća eksplozivnih naboja ANFO eksploziva korištenih za određivanje radijusa zakrivljenosti</i>	<i>82</i>
<i>Tablica 8. Izmjerene vrijednosti vremena kašnjenja detonacijskog vala između dva susjedna optička vlakna</i>	<i>84</i>
<i>Tablica 9. Izračunato vrijeme zaostajanje fronte detonacijskog vala za svaki eksplozivni naboj korištenih promjera ANFO eksploziva</i>	<i>85</i>
<i>Tablica 10. Izračunato zaostajanje fronte detonacijskog vala za sve ispitivane promjere</i>	<i>86</i>
<i>Tablica 11. Izračunate vrijednosti radijusi zakrivljenosti kod različitih promjera naboja</i>	<i>88</i>
<i>Tablica 12. Radijusi zakrivljenosti izračunati primjenom različitih jednadžbi</i>	<i>93</i>
<i>Tablica 13. Izračunate vrijednosti kinetičkog parametra k_p</i>	<i>95</i>
<i>Tablica 14. Ovisnost temperature maksimuma lokalnog egzotermnog pika o brzini grijanja</i>	<i>100</i>
<i>Tablica 15. Vrijednosti konstanti i kovolumena u BKW jednadžbi stanja korištene u EXPLO5</i>	<i>108</i>
<i>Tablica 16. Konstante korištene za kalibriranje jednostupanjskog modela brzine reakcija ovisne o tlaku</i>	<i>116</i>
<i>Tablica 17. Ovisnost parametara stanja u Von Neumann piku o brzini detonacije i ovisnost brzine reakcija o T_{VNS} za različite vrijednosti kinetičkih parametara</i>	<i>126</i>
<i>Tablica 18. Konstante korištene za kalibriranje modela brzine reakcija ovisne o temperaturi i tlaku</i>	<i>127</i>

<i>Tablica 19. Usporedba izračunatih detonacijskih parametara ANFO eksploziva izračunate hidro-kodom COBRA i termokemijskim kodom EXPLO5</i>	<i>137</i>
<i>Tablica 20. Usporedba izračuna hidro-kodom COBRA i termokemijskim kodom ANFO naboja bez obloge ($\rho_0 = 0,8 \text{ g/cm}^3$)</i>	<i>140</i>
<i>Tablica 21. Usporedba izračuna detonacijskih parametara hidro-kodom CPeX-2D i termokemijskim kodom EXPLO 5 primjenom dva različita modela brzine reakcija</i>	<i>142</i>
<i>Tablica 22. Sastav detonacijskih produkata ANFO eksploziva u soničnoj točki</i>	<i>149</i>

Prilozi

Prilog 1. Detaljni izračun jednostupanjskog modela brzine reakcija ovisne o tlaku s različitim vrijednostima konstanti (PB)

Ro (mm)	1/Ro (1/mm)	Rc (mm)	PB_2				
			k _p =0,03; B=0; C=1; D=2				
			D (km/s)	p (GPa)	F	t (μs)	x (mm)
1000	0,001	6018,685	4,67	4,77	0,9989	5,78	17,60
500	0,002	2306,889	4,63	4,68	0,9970	4,78	14,16
200	0,005	649,3467	4,48	4,38	0,9925	4,40	12,57
100	0,01	248,8867	4,17	3,77	0,9750	4,13	10,78
65	0,015385	137,141	3,67	2,88	0,9344	4,98	11,40
50	0,02	95,39522	2,92	2,17	0,8722	9,62	17,58
55	0,018182	108,8412	2,43	1,17	0,7971	20,16	33,08
60	0,016667	122,7648	2,10	0,85	0,72141	32,62	47,59
Ro (mm)	1/Ro (1/mm)	Rc (mm)	PB_1,7				
			k _p =0,042; B=0; C=1; D=1,7				
			D (km/s)	p (GPa)	F	t (μs)	x (mm)
1000	0,001	6018,685	4,66	4,77	0,9992	7,64	23,27
500	0,002	2306,889	4,61	4,65	0,9973	6,10	17,97
200	0,005	649,3467	4,44	4,29	0,9899	5,04	14,00
100	0,01	248,8867	4,08	3,60	0,9740	5,23	13,33
65	0,015385	137,141	3,57	2,71	0,9447	6,70	15,16
60	0,016667	122,7648	3,42	2,47	0,9328	7,33	15,93
55	0,018182	108,8412	3,20	2,15	0,9159	8,59	17,69
52	0,019231	100,7146	3,02	1,89	0,8968	9,84	19,18
47	0,021277	87,56872	2,39	1,35	0,8028	16,33	25,49
50	0,02	95,39522	1,87	0,65	0,6991	37,09	49,13
55	0,018182	108,8412	1,56	0,43	0,4986	44,28	49,60
Ro (mm)	1/Ro (1/mm)	Rc (mm)	PB_1,4				
			k _p =0,055; B=0; C=1; D=1,4				
			D (km/s)	p (GPa)	F	t (μs)	x (mm)
1000	0,001	6018,685	4,65	4,73	0,9983	8,6	25,47
500	0,002	2306,889	4,59	4,6	0,9963	7,58	21,87
200	0,005	649,3467	4,37	4,15	0,9880	6,58	17,79
100	0,01	248,8867	3,94	3,35	0,9689	6,81	16,63
65	0,015385	137,141	3,41	2,45	0,9390	8,54	18,38
60	0,016667	122,7648	3,26	2,24	0,9309	9,37	15,9
55	0,018182	108,8412	3,08	2,01	0,9181	10,52	20,87
50	0,02	95,39522	2,84	1,66	0,8949	12,14	22,47
45	0,022222	82,45579	2,5	1,25	0,8519	15,64	25,97
40	0,025	70,05701	1,79	0,6	0,6488	25,61	32,03
39	0,025641	67,64559	1,53	0,5	0,5433	32,6	35,41
40	0,025	70,05701	1,32	0,31	0,5224	62,92	63,27

Ro (mm)	1/Ro (1/mm)	Rc (mm)	PB_1,3				
			k _p =0,06; B=0; C=1; D=1,3				
			D (km/s)	p (GPa)	F	t (μs)	x (mm)
1000	0,001	6018,685	4,65	4,71	0,9982	9,33	27,49
500	0,002	2306,889	4,58	4,59	0,9972	9,01	26,15
200	0,005	649,3467	4,34	4,10	0,9875	7,24	19,39
100	0,01	248,8867	3,90	3,26	0,9692	7,62	18,40
75	0,013333	167,1664	3,57	2,71	0,9520	8,48	18,96
65	0,015385	137,141	3,35	2,37	0,9360	9,07	19,16
60	0,016667	122,7648	3,21	2,17	0,9272	9,78	19,96
55	0,018182	108,8412	3,05	1,93	0,9189	11,09	21,76
50	0,02	95,39522	2,84	1,67	0,9031	12,77	23,65
45	0,022222	82,45579	2,55	1,32	0,8639	14,2	24,81
40	0,025	70,05701	2,15	0,9	0,8017	21,18	29,67
39	0,025641	67,64559	2,05	0,81	0,7897	22,98998	32,61
37	0,027027	62,89393	1,80	0,61	0,7117	28,45	36,35
35,5	0,028169	59,394	1,55	0,43	0,5843	32	35,82

Prilog 2. Detaljni izračun dvostupanjskog modela brzine reakcija ovisne o tlaku

Ro (mm)	1/Ro (1/mm)	Rc (mm)	K&C				
			D (km/s)	p (GPa)	F	t (μs)	x (mm)
1000	0,001	6018,685	4,64	4,71	0,9994	14,94	44,76
250	0,004	884,2023	4,33	4,05	0,9898	13,18	37,12
100	0,01	248,8867	3,68	2,90	0,9346	11,90	29,89
75	0,013333	167,1664	3,38	2,38	0,8462	7,21	16,62
60	0,016667	122,7648	3,13	2,02	0,7894	5,89	12,36
55	0,018182	108,8412	2,98	1,81	0,7624	5,90	11,65
50	0,02	95,39522	2,69	1,64	0,7204	7,37	12,89
55	0,018182	108,8412	2,36	1,11	0,6976	15,82	25,42
60	0,016667	122,7648	2,21	0,95	0,6987	24,88	38,06
75	0,013333	167,1664	2,03	0,78	0,5752	29,87	41,74
100	0,01	248,8867	1,87	0,64	0,4956	48,05	63,02
Ro (mm)	1/Ro (1/mm)	Rc (mm)	I&G				
			D (km/s)	p (GPa)	F	t (μs)	x (mm)
1000,2	0,001	6020,0	4,64	4,84	0,9995	6,09	14,44
623,6	0,001604	3131,4	4,6	4,65	0,9994	6,19	14,58
244,3	0,004094	856,3	4,4	4,32	0,999	6,79	15,48
120,2	0,008317	321,1	3,95	3,47	0,9994	8,44	17,82
71,3	0,014025	155,9	3,25	2,33	0,999	12,71	23,34
59,2	0,0169	120,4	2,86	1,75	0,995	16,58	27,9
53,1	0,018822	103,8	2,63	1,5	0,999	20,405	31,58
49,5	0,020199	94,1	2,43	1,22	0,994	23,55	35,23
47,1	0,021232	87,8	2,29	1,06	0,991	27,14	39,02
45,9	0,021789	84,7	2,19	0,96	0,991	30,35	42,35
47,1	0,021232	87,8	2,07	0,85	0,871	29,79	40,27
53,1	0,018822	103,8	2	0,76	0,624	23,28	32,01
59,2	0,0169	120,4	2	0,74	0,491	16,97	23,79
71,3	0,014025	155,9	1,96	0,69	0,376	11,69	16,41
83,5	0,011979	193,9	1,97	0,69	0,336	8,54	12,06

Prilog 3. Detaljni izračun jednostupanjskog modela brzine reakcija ovisne o temperaturi s različitim vrijednosti konstanti (TB)

Ro (mm)	1/Ro (1/mm)	Rc (mm)	TB_3000				
			k _T = 4; m=1; Ta=3000; n=0				
			D (km/s)	p (GPa)	F	t (μs)	x (mm)
1000	0,0010	6018,69	4,64	4,72	0,9991	7,30	18,79
275	0,0036	1008,83	4,42	4,29	0,9966	6,99	16,49
166	0,0060	501,79	4,17	3,81	0,9959	7,77	17,12
115	0,0087	301,98	3,78	3,15	0,9953	9,06	19,01
86	0,0116	202,01	2,88	1,83	0,9965	20,12	29,02
78	0,0128	176,49	2,14	1,02	0,9956	40,61	43,18
76	0,0132	170,26	2,06	1,01	0,9983	44,47	46,19
75	0,0133	167,17	2,01	0,90	0,9954	45,64	45,77
70	0,0143	152	1,78	0,72	0,9992	57,44	52,80
Ro (mm)	1/Ro (1/mm)	Rc (mm)	TB_2500				
			k _T = 4; m=1; Ta=2500; n=0				
			D (km/s)	p (GPa)	F	t (μs)	x (mm)
1000,0	0,0010	6018,685	4,64	4,72	0,9993	5,68	15,03
188,9	0,0053	600,000	4,38	4,19	0,9966	5,24	12,6
114,5	0,0087	300,000	4,1	3,68	0,9938	5,44	12,01
100,0	0,0100	248,887	4,00	3,503	0,9923	5,51	11,78
85,4	0,0117	200,000	3,83	3,21	0,9926	6,01	12,3
75,0	0,0133	167,166	3,68	3,02	0,9934	6,51	12,82
60,8	0,0165	125,000	3,30	2,38	0,9926	8,00	13,94
50,0	0,0200	95,395	2,81	1,82	0,9937	11,03	16,1587
51,7	0,0193	100,000	2,88	1,9	0,9937	10,52	15,88
47,9	0,0209	90,000	2,64	1,53	0,9901	12,19	16,5
44	0,0227	80,000	2,37	1,24	0,9918	14,78	18,14
40	0,0250	70,000	2,11	0,98	0,9896	17,5	19,12
35,8	0,0280	60,000	1,89	0,85	0,9969	21,1	21,26
33,6	0,0298	55,000	1,78	0,73	0,9976	22,57	21,74
31,3	0,0319	50,000	1,68	0,61	0,9979	23,81	21,88
29	0,0344	45,000	1,58	0,6	0,9979	24,98	21,69

Prilog 4. Detaljni izračun dvostupanjskog modela brzine reakcija ovisne o temperaturi i tlaku s različitim vrijednosti konstanti (TPB)

Ro (mm)	1/Ro (1/mm)	Rc (mm)	TPB_1,3				
			k _T =100; l=0; m=1; n=0; Ta=2500; λ _{max} =0,2; k _p =0,06, B=0; C=1; D=1,3				
			D (km/s)	p (GPa)	F	t (μs)	x (mm)
1000	0,0010	6018,69	4,65	4,73	0,9985	9,65	28,77
500	0,0020	2306,89	4,58	4,58	0,9957	7,92	22,78
200	0,0050	649,35	4,36	4,13	0,9888	7,26	19,80
100	0,0100	248,89	3,93	3,33	0,9699	7,28	17,95
85	0,0118	198,77	3,77	3,05	0,9622	7,62	18,15
75	0,0133	167,17	3,63	2,80	0,9511	7,72	17,65
70	0,0143	151,95	3,54	2,65	0,9467	8,09	18,14
68	0,0147	145,97	3,49	2,59	0,9388	7,83	17,26
60	0,0167	122,76	3,30	2,29	0,9276	8,73	18,43
55	0,0182	108,84	3,15	2,07	0,9185	9,61	19,61
50	0,0200	95,40	2,97	1,82	0,9010	10,55	20,47
48	0,0208	90,16	2,88	1,70	0,8920	11,10	21,02
45	0,0222	82,46	2,73	1,52	0,8734	12,04	21,86
43	0,0233	77,43	2,62	1,38	0,8551	12,75	23,33
39	0,0256	67,65	2,37	1,10	0,8222	15,73	25,74
38	0,0263	65,26	2,30	1,03	0,8129	17,00	27,28
35	0,0286	58,24	2,09	0,83	0,7044	15,66	23,01
34	0,0294	55,95	2,01	0,76	0,6691	15,90	22,76
Ro (mm)	1/Ro (1/mm)	Rc (mm)	TPB_1,4				
			k _T =100; l=0; m=1; n=0; Ta=2500; λ _{max} =0,2; k _p =0,05; B=0; C=1; D=1,4				
			D (km/s)	p (GPa)	F	t (μs)	x (mm)
1000	0,0010	6018,69	4,65	4,73	0,9985	9,65	28,83
500	0,0020	2306,89	4,58	4,59	0,9960	8,08	23,40
200	0,0050	649,35	4,35	4,12	0,9876	7,11	19,36
100	0,0100	248,89	3,92	3,30	0,9655	7,19	17,60
75	0,0133	167,17	3,59	2,73	0,9431	7,82	17,66
60	0,0167	122,76	3,22	2,18	0,9159	9,40	19,44
55	0,0182	108,84	3,05	1,93	0,8995	10,40	20,54
52	0,0192	100,71	2,92	1,75	0,8912	11,65	22,33
50	0,0200	95,40	2,82	1,62	0,8752	12,15	22,57
48	0,0208	90,16	2,71	1,49	0,8671	13,57	24,57
46	0,0217	85,00	2,58	1,34	0,8496	14,96	26,11
44	0,0227	79,93	2,45	1,19	0,8124	15,34	25,51
42	0,0238	74,95	2,29	1,02	0,7914	18,44	29,41
40	0,0250	70,06	2,14	0,87	0,7276	18,77	28,30
39	0,0256	67,65	2,05	0,80	0,6641	17,63	25,57
38,5	0,0260	66,45	2,01	0,76	0,6627	19,27	27,73

Životopis autorice s popisom objavljenih radova

TRENUTNO ZAPOSLENJE

Asistentica na projektu/doktorandica Zavoda za rudarstvo i geotehniku, Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Sveučilište u Zagrebu, na doktorskom studiju Primijenjene geoznanosti, rudarsko i naftno inženjerstvo, u trajanju od 4 godine od 30. rujna 2017. u sklopu HRZZ-ovog „Projekta razvoj mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti“ (voditeljem projekta Muhamedom Sućeskom).

OBRAZOVANJE I OSPOSOBLJAVANJE

Diplomski studij:

2014-2017, diplomski studij Geologije, smjer Geologija mineralnih sirovina i geofizička istraživanja, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu. Zvanje magistra geologije stečeno je 19. svibnja 2017. obranom diplomskog rada pod naslovom „Magnetska svojstva tla vrtića Zagreba i Siska kao indikatori potencijalnog onečišćenja teškim metalima“ pod mentorstvom doc.dr.sc. Slobodana Mike. Tijekom diplomskog studija stečeno znanje terenskog, laboratorijskog i kabinetskog rada vezanog uz eksploataciju mineralnih sirovina i zaštite okoliša, izrade različitih namjenskih karata i interpretacije geofizičkih podataka vezanih uz geološku građu terena.

Tijekom diplomskog programa, sudjelovanje na Erasmus razmjeni na Utrecht University u Nizozemskoj, gdje sam se dodatno osposobila u paleomagnetizmu i analizi kakvoći pitke vode. U sklopu te razmjene, dobivena mogućnost naknadnog povratka i izrade analiza magnetskih parametara u Fort Hoofddijk laboratoriju Utrecht University vezanog uz diplomski rad.

Preddiplomski studij:

2011-2014, preddiplomski studij Geološkog inženjerstva, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, uspješno završen obranom završnog rada pod naslovom „Medicinska geologija s naglaskom na istraživanje selena i arsena u Slavoniji“ pod mentorstvom prof.dr.sc. Marte Mileusnić i stečena titulu sveučilišne prvostupnice inženjerke geološkog inženjerstva. Tijekom preddiplomskog studija, usvojena stručnost i kompetentnost za obavljanje poslova i rješavanje srednje složenih problema i geološkom inženjerstvu i geologiji, upoznavanje s radom baza podataka i raznih namjenskih računalnih programa.

Srednjoškolsko obrazovanje:

2005-2009, IV. jezična gimnazija, Zagreb, stečeno opće znanje gimnazijskog programa s pojačanim naglaskom na jezike (engleski, francuski)

VJEŠTINE

- Open Water Diver diploma (SSI, 2007)
- tečaj AutoCAD- crtanje u ravnini (2011),
- „Balance Cross Section“ kratki tečaj (profesor Kemil Ustaszewski, 2015)
- „Analytical Fingerprinting and provenance analysis of geological and biological samples“ (SEG Workshop, 2015)
- „Upotreba baze podataka (Access 2010)“ (online tečaj SRCE, 2017)
- „Baze podataka- napredna razina (Access 2010)“ (online tečaj SRCE, 2017)
- „Dubrovnik International ESEE Mining School- DIM 2017“ u Dubrovniku (20.25. studenog 2017, pod organizacijom RGNf-a)
- Radionica „Izazovi znanstvenog publiciranja“ (prof.dr.sc. Igor Vlahović, RGNf, 2017)
- Vozačka dozvola za kategorije AM, B, F, G
- Coursera tečajevi:
 - Communicating During Global Emergencies
 - Science of Exercise
 - Disaster Preparedness
 - Terrorism and Counterterrorism: Comparing Theory and Practice
 - Python Data Structures
 - New Approaches to Countering Terror: Countering Violent Extremism
 - Programming for Everybody (Getting Started with Python)
 - Understanding Terrorism and the Terrorist Threat
 - Stories of Infection
 - Archaeoastronomy
 - Vital Signs: Understanding What the Body Is Telling Us
 - Epidemiology: The Basic Science of Public Health

PROJEKTI

Dio projektnog tima:

- HRZZ projekt „Projekta razvoj mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti“ (01.08.2017-31.07.2021)
- HRZZ istraživački projekt NEIDEMO ili „Poboljšani model neidealne detonacije gospodarskih eksploziva“, IP-2019-04 (01.01.2020 – 31.12.2023)
- EU 7FP projekt EXPERIA ili „Explosives Precursor Defeat by Inhibitor Additives“ (11.07.2014-11.07.2017)
- H2020 projekt EXERTER ili „Security of Explosives pan-European Specialist Network“, H2020-SEC-2016-2017 (17.05.2018-20.05.2023)
- Bilateralni projekt „Influence of Confinement on Detonation Parameters of ANFO explosive“ s Montanuniversitat Leoben, HR 14/2020 (01.01.2020 – 31.12.2021)

PUBLIKACIJE NA KONFERENCIJAMA

- Štimac, B., Sućeska, M., Chan Hay Yee Serene, On existence of formic and isocyanic acids in detonation products, *Proceedings of the 21st seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*, Pachman, Seleovsky (ur.), Pardubice, University of Pardubice (2018), 1051-1065
- Štimac, B., Sućeska, M., Kunzel, M., Stanković, S., Kucera, J., Detonation reaction zone in nitromethane: Experimental and numerical studies, *Proceedings of the 22nd seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*, Pachman, Seleovsky (ur.), Pardubice, University of Pardubice Pardubice (2019), 216-228
- Kuhinek, D., Štimac, B., Hanić, A., Čančar, L., Improvement of the Method for Measuring the Shock Tubes Velocity of Detonation by using a CNC Machined Base and Oscilloscopes, *MEASUREMENT 2019 The 12th International Conference on Measurement*, Manka, J.; Švehlikova, J.; Witkovsky, V.; Frollo, I. (ur.), Bratislava: Institute of Measurement Science, SAS, (2019), 79-82
- Štimac, B., Bohanek, V., Dobrilović, M., Sućeska, M., Prediction of Gurney velocity based on EXPLO5 code calculation results, *Proceedings of the 23rd Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM)*, Pardubice, University of Pardubice (2020), 705-716.
- Štimac, B., Sućeska, M., Različiti utjecaji na koncentracije štetnih plinova pri detonaciji ANFO eksploziva, *XI. Susret mladih kemijskih inženjera*, FKIT Zagreb, 20-21.2.2020. (poster)

PUBLIKACIJE U ČASOPISIMA

- Sućeska, M., Braithwaite, M., Klapotke, T., Štimac, B., Equation of state of detonation products based on exponential-6 potential model and analytical representation of the excess Helmholtz free energy, *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 44, (2019)
- Štimac, B., Chan Hay Yee Serene, Kunzel, M., Sućeska, M., Numerical modelling of detonation reaction zone of nitromethane by EXPLO5 code and Wood and Kirkwood theory, *Central European Journal of Energetic Materials*, 17(2), (2020), 239-261
- Sućeska, M., Chan Hay Yee Serene, Qingling, Z., Dobrilović, M., Štimac, B., Prediction of cylinder wall velocity profiles for ANFO explosives combining thermochemical calculation, Gurney model, and hydro-code, *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 46, (2021)
- Sućeska, M., Dobrilović, M., Bohanek, V., Štimac, B., Estimation of explosive energy output by EXPLO5 thermochemical code, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (ZAAC)*, (2020)
- Štimac, B., Škrlec, V., Dobrilović, M., Sućeska, M., Numerical modelling of non-ideal detonation in ANFO explosives applying Wood-Kirkwood theory coupled with EXPLO5 thermochemical code, *Defence technologies* (2020)