

РАСПАД АЗИДА СВИНЦА, ТЭНА И ИХ СЛОЕВОЙ СИСТЕМЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИБРАЦИИ

Н. П. Логинов

Самарский государственный технический университет, 443100 Самара, fctpm@samgtu.ru

Исследован распад азид свинца (АС), пентаэритриттетранитрата (тэн) и их слоевой системы под действием вибрации. Определена чувствительность этих веществ к удару и вибрации. Установлено, что чувствительность слоевой системы АС + тэн к вибрации, характеризуемая степенью разложения, значительно выше, чем у чистого тэна, но меньше, чем у АС. Обсуждены особенности механизма распада указанных веществ при небольших значениях параметров вибрации и температур разогрева образцов.

Ключевые слова: реакция, распад, чувствительность, вибрация, удар, азид свинца, тэн, слоевая система, механизм разложения.

ВВЕДЕНИЕ

Азид свинца (АС) применяется для инициирования бризантных взрывчатых веществ (ВВ) в капсулах-детонаторах. Известно, что безопасность снаряжения и применения капсулей-детонаторов определяется чувствительностью как АС, так и бризантного ВВ, в частности пентаэритриттетранитрата (тэна), находящихся при изготовлении и применении изделий в контакте. Поверхность контакта формируется в ходе запрессовывания этих энергетических конденсированных систем в корпус капсуля-детонатора. Поведение такой слоевой системы при механических воздействиях, в частности при вибрации, не изучалось. Кроме того, отсутствуют данные о влиянии вибрации на распад и чувствительность разных сортов АС и тэна при невысоких температурах разогрева, вызванных действием вибрации.

Известно, что при производстве и применении капсулей-детонаторов на заряд через его оболочку могут действовать как однократные кратковременные, так и многократные механические нагрузки. При превышении определенных пределов величин динамических напряжений и деформаций. Это может привести к нежелательным последствиям.

Целью данной работы является изучение процесса возбуждения взрыва и кинетики разложения АС, тэна и их слоевой системы при совместном действии вибрационной и статической нагрузок в сравнении с процессами инициирования взрыва ударом или нагреванием.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Разложение АС исследовали манометрическим методом на виброприборе с герметичным испытательным узлом [1]. Образцы АС массой 0.02 г, тэна массой 0.05 г или слоевой системы АС + тэн помещали в роликовый приборчик между двумя роликами диаметром 10 мм каждый. Приборчик устанавливали в герметичную камеру с подвижным ударником и гибкой резиновой мембраной. Герметичную камеру размещали на плунжере гидропресса, верхняя плита которого имела упругую опору и была соединена с вибратором. При испытании сначала создавали статическую нагрузку на образец, а потом с помощью вибратора — динамическую нагрузку в течение заданного промежутка времени. При включении вибратора дифференциальным жидкостным манометром измеряли перепад давления газов в герметичной камере, а термомпарами — температуру образца и газа. По окончании опытов отбирали пробы остатков образца для проведения анализов.

Для сравнения результатов механического воздействия вибрации или однократного удара на АС и тэн проводили опыты по возбуждению их однократным ударом на копре Велера и на копре К-44-1. Эти копры имеют некоторые специфические особенности конструкций, которые могут вносить дополнительные погрешности в результаты испытаний веществ. Так, на копре Велера груз падает на испытуемый образец не под прямым углом к торцу образца, а испытуемое вещество помещается в мягкий латунный колпачок и сверху покрывается оловянной фольгой, что приводит к значительной потере

энергии ударника на деформацию и разогрев слоя фольги. На копре К-44-1 взрыв инициируется ударом бойка, проникающего в образец. Диаметр плоского торца бойка 1.2 мм, диаметр таблетки 5 мм. Неполное перекрытие поверхности испытуемого вещества торцом бойка и разлет части образца из зоны удара вносят значительную погрешность в результаты измерения чувствительности.

С учетом указанных замечаний методика испытаний была изменена. Опыты проводили на копре К44-1М, испытательный приборчик включал в себя стальную чашечку для размещения энергетических конденсированных систем и стальной шарик, играющий роль бойка, через который энергия удара передается образцу. Иницирование взрыва происходило в результате быстрого сжатия, диспергирования и выдавливания вещества с высокой скоростью в зазор между шариком и чашечкой, равный 0.02 мм. Одна серия включала 25 опытов. Результаты испытаний оформляли в виде таблицы или графической зависимости вероятности взрывов от высоты падения груза. При этом находили минимальную высоту падения груза, при которой вероятность взрывов равна 100 %, а также максимальную высоту падения груза, при которой вероятность взрывов равна нулю.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры режимов представлены в табл. 1, а результаты опытов по изучению распада АС двух видов, тэна и их слоевой системы при вибрации и ударе — в табл. 2, 3.

Таблица 1
Режимы и параметры вибрационной и статической нагрузок

Режим	f , Гц	A , мм	p_d , МПа	$p_{ст}$, МПа
1	45	1.1	37	12.8
2	80	0.5	47	19.2

Примечание. f , A — частота и амплитуда колебаний, p_d , $p_{ст}$ — динамическая и статическая нагрузки.

Как видно из табл. 2, декстриновый АС менее чувствителен к вибрации, чем АС поливиниловый. С увеличением продолжительности вибрации степень разложения испытуемых энергетических систем растет и через 60 с достигает 16.9 % у декстринового АС и 19.4 % у поливинилового АС. При продолжительности вибрации 600 с в режиме № 1, параметры которого указаны в табл. 1, степень разложения АС декстринового составила $\alpha = 40$ % исходного образца, но взрыва не последовало. При обоих режимах ни в одном из образцов АС перехода разложения во взрыв не наблюдалось. С учетом того, что АС является одним из наиболее чувствительных к механическим нагрузкам веществ, результаты опытов при совместном действии статической и вибрационной нагрузок оказались неожиданными: при таких небольших температурах и динамических нагрузках АС разлагается, однако начавшаяся экзотермическая реакция не инициирует взрыва всего образца.

Из данных табл. 3, следует, что чувствительность АС к удару очень высокая, нижний предел составляет $3.5 \div 5$ см. У тэна нижний

Таблица 2
Результаты опытов по воздействию вибрации на энергетические конденсированные системы

Тип энергетической конденсированной системы	Режим вибрации	α , %, за время вибрации t , с								
		5	10	15	20	25	30	40	50	60
АС декстриновый	1	4.34	5.9	6.8	8.1	9.3	10.4	12.6	15.6	16.9
АС поливиниловый	1	7.4	8.3	10	12	13.5	15.2	17.1	18.2	19.4
Тэн (ГОСТ)	1	0.20	0.23	0.28	0.33	0.36	0.47	0.50	0.54	0.57
АС декстриновый + тэн	1	0.53	0.65	0.73	0.85	0.93	1.01	1.17	1.45	1.74
АС поливиниловый + тэн	1	0.56	0.65	0.81	0.97	1.06	1.17	1.28	1.55	1.83
АС декстриновый + тэн	2	0.70	0.85	1.13	1.30	1.50	1.61	1.87	2.05	2.21

Примечание. 1. Масса образца 0.05 г. 2. Слоевой образец содержал верхний слой АС массой 0.02 г и нижний слой тэна массой 0.05 г. 3. Параметры режимов см. в табл. 1.

Таблица 3
Чувствительность энергетических конденсированных систем к удару на копке К-44-1М

№	Вещество	m , г	h , см	W , %
1	АС декстриновый в виде сросшихся кристаллов	0.02	12 3.5	88 0
2	АС декстриновый с округлыми кромками столбчатых кристаллов	0.02	12 5	56 0
3	АС декстриновый в виде таблетки, запрессованной при $p = 100$ МПа	0.02	12 3.5	84 0
4	АС поливиниловый в виде сrostков кристаллов	0.02	12 3.5	100 0
5	АС поливиниловый + тэн, 20 : 50 мг	0.07	5 12	0 48
6	АС декстриновый + тэн, 20 : 50 мг	0.07	5 12	0 44

Примечание. m — масса образца, h — высота падения груза массой 500 г, W — вероятность взрывов.

предел чувствительности к удару намного выше, чем у АС. Поэтому ведущую роль в инициировании взрыва слоевой системы при ударе будет играть азид свинца. Кристаллы АС, обладающие большей твердостью, чем кристаллы тэна, выступают в роли жесткого материала, подобного частицам абразива, внедряющегося при ударной нагрузке в частицы тэна на границах контакта слоев и активирующего молекулы бризантного вещества. При этом взрыв происходит при более высоких ударных нагрузках на слой тэна из-за поглощения выделяющегося тепла трения низкоплавким тэном и потери части энергии удара на его плавление.

Известно, что тепловой механизм достаточно хорошо объясняет большинство имеющихся экспериментальных данных об инициировании ударом и трением взрыва энергетических конденсированных систем. Но известны факты, не согласующиеся с этой точкой зрения. Так, Тейлор и Уил, а также Убеллоде, Сингх (см. [2]) считали, что в этих случаях механизм возникновения взрыва не является тепловым, поскольку механическая энергия не превращается в тепло, а непосредственно вызывает разрушение химической связи. Такой механизм назван трибохимическим, а активация

молекул — трибоактивацией. Известны также эксперименты, в ходе которых разлом и дробление кристаллов очень чувствительных ВВ не всегда приводят к взрыву, в частности, Хоукс и Уинклер (см. [2]) дробили кристаллы АС длиной 3 мм, не регистрируя при этом взрывов.

Гипотезы возбуждения взрыва однократными механическими нагрузками не дают ответа на вопрос, почему частицы АС также деформируются и разрушаются, но не взрываются даже после 5–10 мин вибрации. При этом образец остается между роликами в виде таблетки АС или слоевой системы. Однако при относительно низких механических напряжениях, возникающих в частицах при вибрации с невысокими частотой и амплитудой, идет не детонация, а разложение, не вызывающее взрыва всей таблетки. Такая особенность возникновения и развития химической реакции в образце АС при вибрации не объяснена до настоящего времени.

Для установления причины сравнительно медленного разложения АС и отсутствия перехода разложения во взрыв были проведены эксперименты с измерением температуры в образцах АС в ходе вибрации [3]. Использовали проволочные термометры с размером спая 50 мкм. Измерения показали, что разогрев образцов АС при частоте колебаний 45 и 80 Гц составил соответственно 40 и 60 К, но этого явно недостаточно для перехода разложения во взрыв.

Причиной такого развития реакции в образцах АС, вероятно, является либо механохимическая реакция, скорость которой может быть довольно высокой и при небольших температурах разогрева, либо реакция распада АС в локальных очагах с повышенными температурами разогрева, но ее энергии недостаточно для возбуждения взрыва окружающего очага реакции непрореагировавшего АС. Для реализации распада АС с высокой скоростью необходима, согласно тепловой теории инициирования взрыва ударом, температура локальных очагов разогрева не менее 573 К [2], чего не наблюдалось в проведенных нами опытах при указанных в табл. 1 параметрах вибрации.

Ранее были получены результаты дифференциального термического анализа образцов АС декстринового до и после вибрации, которые показали, что после вибрации начальная температура термического разложения понижалась до 458 К по сравнению с таковой у исходного АС (526 К) [3]. Интенсивность пика

на термограмме при температуре 613 К у исходного образца АС значительно выше, чем у АС после вибрации. Обнаружены и другие экзотермические эффекты у АС после вибрации, не наблюдавшиеся у исходного АС [3].

Существенные отличия вибрационного распада АС от термического обусловлены протеканием реакции при низкой эффективной температуре и сравнительно высокой скорости с образованием не только свинца и азота, но и других химических веществ, имеющих более высокие начальные температуры терморазложения по сравнению с исходным АС, что доказано в работе [3].

Ускорение топохимической реакции разложения АС можно объяснить сильным влиянием вибрации на механизм образования активных центров в кристаллах АС. На развитие реакции при периодической нагрузке определяющее влияние оказывает изменение давления, сопровождающееся то циклической нагрузкой, то такой же разгрузкой образца АС, что приводит то к активации, то к погасанию очагов химической реакции в моменты разгрузки в результате спада давления в каждом цикле вибрационного воздействия.

Возбуждение взрыва АС и тэна возможно при совместных вибрационной и статической нагрузках при частоте колебаний 150 Гц, амплитуде 0.5 ÷ 1.0 мм, соотношении динамической и статической нагрузок $p_d/p_{ст} > 2$ [1]. Каждый цикл нагрузки при этом сопровождается ударом через верхний ролик по таблетке из этих веществ, что может вызвать взрыв с вероятностью $W = 10 \div 100 \%$ за время вибрации $t = 0.01 \div 30$ с.

Расчет [3] кинетических характеристик топохимических реакций для АС по обобщенному уравнению Ерофеева — Колмогорова при двух режимах вибронагружения показал, что в интервале измеренных температур 313 ÷ 333 К распад АС происходит с энергией активации $E = 124$ кДж/моль. При этом значение предэкспоненциального множителя выше, чем при термораспаде с $T = 473$ К [3]. Разложение АС при таких низких температурах без вибрации не изучено, поскольку АС при допустимых условиях хранения до 323 К практически не разлагается в течение нескольких лет [4].

В высокотемпературной области $T = 535 \div 570$ К термораспад АС идет с высокой скоростью и энергией активации $E = 211 \div 232$ кДж/моль [5, 6]. При механическом разру-

шении частично разложившегося образца АС на границе разлома видна граница между свинцом и азидом, но дискретные ядра не найдены.

При терморазложении АС в интервале температур $T = 423 \div 473$ К без приложения механической нагрузки обнаружены две фазы [6]. Одна из них идентифицирована как тетрагональная деформированная кубическая решетка, во второй фазе возможно присутствие основных азидов свинца и других кислородсодержащих соединений в соответствии с обобщенной формулой $PbN_{3.5}(OH)_x$. Авторы работы [6] предполагали, что дальнейшее разложение АС возможно только при наличии влаги. Определенные ими энергии активации термораспада в этом температурном интервале составили соответственно 335 и 420 кДж/моль для исходного АС и указанных фаз.

Под действием вибрации кристаллический тэн с разной дисперсностью также способен разлагаться при невысоких температурах разогрева. При этом большую роль играют процессы деформации и диспергирования кристаллов. Наиболее чувствительным к вибрации оказался тэн со столбчатыми кристаллами с отношением сторон 1 : 4, а менее склонным к разложению и детонации — тэн с округлыми короткостолбчатыми кристаллическими частицами.

Степень разложения слоевых образцов АС + тэн при вибрации выше степени разложения чистого тэна, но меньше, чем у АС. Эти факты подтверждают повышенную склонность к разложению при вибрации тонкого слоя смеси АС + тэн в промежуточной зоне, где частицы АС и тэна непосредственно контактируют друг с другом, что необходимо учитывать для обеспечения безопасности при выборе параметров нагрузки во время прессования слоевых зарядов в металлические оболочки, а также при погрузочно-разгрузочных операциях, хранении и применении готовых капсулей-детонаторов.

Степень разложения слоевой системы из тэна и АС поливинилового выше, чем подобной системы с декстриновым АС. Эти данные согласуются с данными термографического анализа, в котором установлено, что при скорости нагревания образцов АС 5 К/мин начальная температура интенсивного терморазложения АС поливинилового составила 476 К, а декстринового — 515 К. Такое различие температур обусловлено также влиянием остаточных примесей с виниловыми группами или с

декстрином в исходных образцах АС на начальные температуры их интенсивного разложения.

Физическая модель разложения ВВ в виде единичных кристаллов в процессе вибрации опирается на экспериментально установленные факты возникновения и накопления микродефектов кристаллической решетки — дислокаций, вакансий, сдвиговых дефектов, которые являются потенциальными центрами химических реакций. Поскольку динамические пределы прочности и долговечность кристаллов энергетической конденсированной системы невысоки, то в начальный момент виброн нагружения наблюдаются неупругая деформация, частичное измельчение, ориентация и укладка частиц относительно друг друга. При дальнейшем статическом и вибрационном нагружении происходит уплотнение образца вплоть до получения компактной таблетки, плотность которой может составлять $0.95 \div 0.97$ плотности монокристалла этого вещества. Реакция может возникать в локальных участках кристаллов при почти непрогретой массе всего образца и затухать из-за быстрой потери активности поверхностных атомов в кристаллах АС, частичного охлаждения очагов реакции за счет теплоотвода и удаления нагретых газообразных продуктов распада в полупериоды разгрузки. Образующиеся при разложении металлические частицы свинца способны создавать дополнительные каналы теплоотвода из микрочастиц непрореагировавшего АС и приводить к дополнительным перенапряжениям в его кристаллах.

Разложение АС при невысоких параметрах вибрации характеризуется быстрым затуханием реакции после прекращения механического воздействия на вещество. Последующее развитие реакции происходит при многократном повторном действии периодической силы, поставляющей в каждом цикле нагружения новую малую порцию энергии для продолжения реакции, идущей с недостаточным для возникновения взрыва тепловым эффектом. Распространение реакции на непрореагировавшую часть вещества и переход медленного разложения АС во взрыв блокируются периодическим спадом давления и локальной температуры, вызванным циклическим изменением напряжений и деформаций в образце во время вибрации.

Результаты опытов по распаду тэна под

действием вибрации в зависимости от дисперсности и формы кристаллов подтвердили, что степень его разложения наиболее высока в случае образцов с размерами частиц $300 \div 700$ мкм, наименьшая — при размере частиц $50 \div 100$ мкм. Степень разложения нефракционированного тэна, содержащего частицы размером $50 \div 700$ мкм, меньше, чем крупнокристаллического, но выше, чем мелкокристаллического тэна с размерами кристаллов $50 \div 100$ мкм.

Тэн имеет молекулярную кристаллическую решетку и сравнительно легко прессуется в полупрозрачные таблетки под действием вибрации при относительно небольших статических нагрузках. Начальная температура его интенсивного разложения значительно ниже, чем у АС. Так, экспериментально показано, что при повышении начальной температуры образцов с 293 до 373 К скорость разложения тэна возрастает в $10 \div 20$ раз при тех же параметрах вибрации (табл. 1), что и в испытаниях АС, но перехода медленного разложения во взрыв не наблюдается. Взрывы образцов тэна при вибрации имеют место при частоте колебаний $90 \div 150$ Гц и динамической нагрузке $\gtrsim 100$ МПа.

Результаты опытов по определению степени разложения АС при вибрации показали, что в большинстве случаев при относительно низких частотах и амплитудах колебаний происходит разложение $1 \div 20$ % массы образцов АС с выделением тепла и нагретых газов, без перехода разложения во взрыв. По нашему мнению, такие результаты опытов опровергают предположение Гарнера и Мюраура (см. [2]), согласно которому для распространения взрыва достаточно одновременного разложения (в течение 10^{-13} с) нескольких соседних молекул. Гарнер считал, что для развития взрыва азидов, в частности АС, достаточно разложения двух соседних молекул [2].

Результаты экспериментов с АС, представленные в данной работе, не подтверждают эту гипотезу Гарнера. Опыты по механическому воздействию вибрацией на разные сорта АС показали, что разложение даже многих соседних молекул АС далеко не всегда приводит к взрыву образца АС и наблюдается лишь частичное разложение АС с образованием металлического свинца.

Если считать, что в основе распада азидов свинца и тэна при вибрации лежит локально-

тепловой механизм инициирования реакции, как при однократном ударе, то при невысокой температуре плавления тэна и большем (на порядок) времени одного цикла виброн нагружения, по сравнению с нагружением ударом, взрыв не возникает из-за невысоких значений максимальных циклических нагрузок, намного меньших критических напряжений, приводящих к взрыву при ударе. С другой стороны, скорости распада АС и тэна, а также их слоевой системы при вибрации в $10 \div 100$ раз выше, чем при термическом воздействии при $T \leq 373$ К.

Для объяснения обнаруженного сравнительно быстрого разложения АС и слоевой системы АС + тэн без взрыва под действием вибрации можно предложить два механизма: 1) разложение в результате локального разогрева микрочастиц АС до температуры, ниже температуры вспышки; 2) наряду с медленным термическим разложением идет механохимическая реакция при невысоких температурах с повышенной скоростью, обусловленная значительным увеличением числа новых активных центров на поверхностях трения и частичным диспергированием кристаллов твердых веществ. При деформации и диспергировании кристаллов АС происходит также эмиссия электронов и образование зарядов статического электричества.

Известно, что АС показывает повышенную чувствительность к вибрации в роликовых приборах с центральным отверстием диаметром 1 мм в нижнем ролике. В то же время взрывы в роликовом приборе без отверстия в нижнем ролике отсутствуют. Такой ход распада АС связан с уменьшением циклической прочности любых кристаллических веществ вследствие образования дефектов структуры (дислокаций, трещин и сколов). Однако при малых размерах образца АС, окруженного металлическими деталями роликового прибора, повышение температуры всего образца при частичном разложении АС в локальных участках невелико, а средняя температура образца может понижаться в результате отвода тепла в массивные металлические детали в каждом цикле нагружения.

Влияние материала матрицы роликового прибора на распад АС подтверждают опыты, в которых через прозрачную матрицу из плексигласа велась регистрация (с применением кино съемки) реакции распада при вибрации, за-

вершившейся взрывом на десятой секунде виброн нагружения с частотой 50 Гц и амплитудой колебаний 0.8 мм. В начале вибрации стенки из органического стекла сохраняли прозрачность, но на пятой секунде нагружения АС в зазоре между вибрирующим роликом и стенкой матрицы приборчика возникло интенсивное пылевое облако и видимость исчезла, после чего произошел взрыв АС, сопровождавшийся разрушением матрицы. Такие же процессы пылеобразования в роликовых приборах со стальными матрицами не вызывали взрывов при том же режиме вибрации. Очевидно, что из-за высокой теплопроводности и электропроводности стали в стальных матрицах не накапливались заряды статического электричества, хотя разложение АС происходило, что установлено по зарегистрированному изменению давления газов в герметичной камере.

Очевидно, в реальных условиях скорость разложения АС, тэна и их слоевой системы ограничена вследствие периодической разгрузки образца, что сопровождается ослаблением действия силового поля на частицы ВВ и способствует выходу газообразных продуктов разложения из пустот и пор в слое вещества в зазор, а также охлаждению газов при контакте со стальными деталями роликового прибора.

ВЫВОДЫ

- Экспериментально установлен распад АС, тэна и их слоевой системы под действием совместных вибрационной и статической нагрузок при невысоких температурах разогревов, не сопровождающийся взрывом. Определено влияние параметров вибрации и времени ее действия на образцы энергетических конденсированных систем и показано, что степень разложения слоевой системы выше, чем тэна, но меньше, чем АС.

- Методами рентгенофазового и дифференциального термического анализов получены данные об изменении фазового состава АС и начальных температур его терморазложения в остатках образцов после вибрации, а также доказано наличие металлического свинца и его оксидов в опытах с отсутствием перехода разложения АС во взрыв.

- Распад АС под действием вибрации без перехода разложения во взрыв при относительно небольших напряжениях связан преимущественно с механохимическими процессами в кристаллах, обусловленными чередовани-

ем циклов нагрузки-разгрузки, и протекает с повышенной скоростью, по сравнению со скоростью разложения АС при температуре до 473 К без вибрации. Распространение реакции разложения на непрореагировавшую часть образца АС при невысоких значениях частоты и амплитуды колебаний блокируется из-за периодического спада напряжений и уменьшения температур локальных очагов разогрева в полупериодах разгрузки.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Логинов Н. П., Муратов С. М., Назаров Н. К.** Возбуждение взрыва и кинетика разложения взрывчатых веществ при вибрационных воздействиях // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 3. С. 410–413.
2. **Боуден Ф. П., Иоффе А. Д.** Быстрые реакции в твердых веществах. М: Изд-во иностр. лит., 1962.
3. **Логинов Н. П.** Разложение азиды свинца под действием вибрации // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 4. С. 88–91.
4. **Багал Л. И.** Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. М.: Машиностроение, 1975.
5. **Янг Д.** Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969.
6. **Stammler M., Abel I. E., Ling R. C.** Kinetics of reaction of the decomposition of lead azide // Nature. 1961. V. 192. P. 626.

*Поступила в редакцию 15/VII 2007 г.,
в окончательном варианте — 16/VI 2008 г.*
