

УДК 662.215.4

УДАРНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ: МОДЕЛЬ НА ОСНОВЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ

S. P. Sivapirakasam, K. Harisivasri Phanindra, J. Rohin, S. L. Aravind

Национальный технологический институт, Тируччираппалли 620015, Индия, spshivam@nitt.edu

Предлагается новая корреляция между чувствительностью к удару и энергией активации для пиротехнических составов, в которых горючее и окислитель — неорганические вещества. База данных включает в себя результаты экспериментов по определению чувствительности испытуемых образцов к удару и по энергии их активации. Предлагается также метод расчета энергии активации по тепловым свойствам с использованием данных измерений методом дифференциальной сканирующей калориметрии при одной скорости нагрева. Коэффициент корреляции между ударной чувствительностью и энергией активации составляет 0.84.

Ключевые слова: пиротехника, ударная чувствительность, термическая чувствительность, энергия активации, модель прогнозирования, дифференциальная сканирующая калориметрия.

DOI 10.15372/FGV20200511

ВВЕДЕНИЕ

Химические вещества, используемые для изготовления фейерверков, чувствительны к трению, ударам, нагреву и статическому электричеству [1, 2]. Большинство несчастных случаев происходит из-за трения и ударов во время таких действий, как погрузка и разгрузка ящиков, наполнение, обработка химикатов и т. д. [2], поэтому важно определить чувствительность этих веществ и принять надлежащие меры безопасности. В соответствии с рекомендациями ООН [3] чувствительность к удару измеряется как минимальная высота падения, при которой масса груза (минимум 2, 5 или 10 кг) может вызвать реакцию в экспериментальной установке с падающим молотом. Однако при тестировании высокочувствительных композиций на результаты испытаний могут влиять такие условия, как влажность, температура, шероховатость поверхности и т. д. В данной работе для определения чувствительности к удару предложен прогностический подход с использованием математического моделирования, что может помочь в создании стандартной базы данных по чувствительности, несмотря на различные условия испытаний.

В работе [4] установлена линейная корреляция между кислородным балансом (OB_{100}) и

чувствительностью к удару $\log H$ для широкого спектра твердых взрывчатых веществ (ВВ) и обнаружено, что соединения с кислородным балансом, близким к нулю, очень чувствительны. В работе [5] исследовали связь между чувствительностью к удару и зарядами Малликена нитрогруппы (Q_{NO_2}); соединения с большими отрицательными значениями Q_{NO_2} оказались малочувствительными. Это правило применимо только к тем нитросоединениям, в которых связь C—NO₂, N—NO₂ или O—NO₂ является самой слабой.

Эмпирическое соотношение для прогнозирования чувствительности к удару энергетических соединений, имеющих общую структуру $C_aH_bN_cO_d$, построено в работе [6]. В дополнение к вышеупомянутым моделям для прогнозирования чувствительности существуют также другие модели, которые не включают в себя сложные химические свойства. В работе [7] установлена связь между чувствительностью к удару и общей энергией, выделяющейся в ходе экзотермической реакции, для жидких ВВ в случае, когда ВВ сгруппированы в соответствии со своей химической природой.

Другая аналогичная модель для предсказания чувствительности, основанная только на одном параметре — константе скорости реакции, разработана в [8] для соединений ВВ на основе нитрогрупп. Авторы пришли к заключению о связи между чувствительностью к удару и константой скорости, базируясь на данных экспериментов со многими соединениями

и сравнении их со значениями чувствительности, полученными методом нейронных сетей.

В настоящей работе предлагается простой эмпирический метод определения чувствительности к ударам для пиротехники. Связь между чувствительностью к удару и энергией активации определена на основе сопоставления 64 наборов данных по высоте падения груза и энергии активации, полученных в ходе собственных экспериментов авторов и известных из литературных данных.

Этот метод с энергией активации в качестве единственного параметра с хорошей точностью прогнозирует чувствительность к удару и помогает получить предварительное представление о ее значениях без проведения испытаний. Недостаток ранее проводимых исследований заключался в том, что в большинстве из них требовалась информация о большем количестве параметров, например таких, как кислородный баланс, прочность химической связи, электростатический потенциал и т. д.

Кроме того, эти методы включают в себя множество эмпирически полученных констант, значения которых меняются в соответствии с типом энергетического материала: в зависимости от функциональной группы, длины цепи, наличия нитрогрупп, ароматических или неароматических и т. д. Все это делает процесс моделирования более сложным, требующим большего времени, и в результате его использование ограничено. Большинство исследований было сосредоточено на энергетических веществах, являющихся органическими, в которых топливо и окислитель связаны химически. Доступных работ по прогнозированию чувствительности композиций, используемых в пиротехнике, нет.

Важная особенность метода, предложенного в этой работе, заключается в том, что в качестве высоты сброса, используемой для корреляции, применяется (в соответствии с рекомендациями ООН) минимальная высота H_{LDE} , при которой инициирование происходит в любом из шести испытаний, в то время как в большинстве других опубликованных исследований корреляция предсказана на основе минимальной высоты H_{50} , при которой вероятность инициирования составляет 50 % (метод Брюстона). Величина H_{LDE} является более информативным параметром для чувствительности, так как она учитывает любую вероятность воспламенения вместо вероятности 50 % (H_{50}). Помимо про-

гноза чувствительности к удару, цель этой работы состояла в экспериментальном определении энергии активации пиротехнических композиций методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с одной скоростью нагрева.

1. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПО ДАННЫМ ДСК С ОДНОЙ СКОРОСТЬЮ НАГРЕВА

Независимо от характера воздействия удара, трения, электростатического разряда и т. д., взрыв происходит только через тепловой механизм. Это означает, что для пиротехнических смесей удар, трение или другие виды воздействия могут инициировать тепловую реакцию, обеспечивая минимальную пороговую энергию (энергию активации), необходимую для реализации реакции. Поэтому можно связать энергию удара и энергию активации пиротехнических смесей, чтобы построить эмпирическое соотношение между этими величинами.

Обычные методы определения энергии активации занимают много времени, так как требуют данных ДСК, как минимум, при трех разных скоростях нагрева. В нашем подходе требуется эксперимент с одной скоростью нагрева.

Энергия активации определяется по данным ДСК с одной скоростью нагрева в предположении, что пиротехнические смеси структурно аналогичны твердым аморфным веществам и обладают такими же свойствами. Основания для сходства:

- i) поскольку пиротехнические составы представляют собой механическую смесь горючего и окислителя, их атомы/молекулы не имеют определенной повторяющейся структуры;
- ii) смеси хрупкие;
- iii) нет четко выделенной температуры плавления этих смесей.

В пиротехническом составе концентрация дефектов μ связана со свободным объемом уравнением (согласно модели свободного объема [6])

$$\mu = \exp(-1/\alpha), \quad (1)$$

где $\alpha = (T - T_c)/B$ — концентрация свободного объема (межатомное свободное пространство/пустоты), T_c и B — постоянные, T — текущая температура, которая может варьироваться от комнатной до температуры начала

разложения. Дефект μ существует, когда свободное пространство между двумя частицами в пиросоставе превышает критическое значение [9]. В ходе теста ДСК при нагреве смеси атомы/молекулы непрерывно сталкиваются и перегруппировываются, пока не разорвут существующие связи и не создадут новые с образованием продуктов, поэтому концентрация дефектов продолжает изменяться, пока они не достигнут равновесия (μ_e) при температуре начала разложения (начало реакции). Скорость изменения концентрации дефектов до достижения равновесия определяется уравнением

$$\frac{d\mu}{dt} = -K\mu(\mu - \mu_e), \quad (2)$$

$$K = \bar{K} \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right). \quad (3)$$

Здесь K — постоянная скорости Аррениуса, E_a — энергия активации, необходимая реагентам для образования продукта (или энергия, необходимая для того, чтобы концентрация дефектов достигла равновесия до точки начала реакции — температуры начала разложения), \bar{K} и K_B — постоянные. Подставляя уравнение (1) и (3) в уравнение (2), получаем выражение для скорости изменения свободного объема:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -K\alpha^2(\mu - \mu_e). \quad (4)$$

В тесте ДСК пироксостав нагревается с постоянной скоростью Υ , поэтому через время t (с) ее температура составит $T = \Upsilon t + T_i$, где T_i — начальная (комнатная) температура. Подставляя t и T в уравнение (4), запишем

$$\frac{d\alpha}{dT} = -K\alpha^2 \frac{\mu - \mu_e}{\Upsilon}. \quad (5)$$

Предыдущие исследования [9, 10] показали, что сигнал ДСК прямо пропорционален скорости изменения свободного объема $\frac{d\alpha}{dt}$, когда порядок химической реакции предполагается постоянным.

В тесте ДСК наклон линии сигнала при температуре начала реакции и максимальной температуре равен нулю (локальные минимумы и максимумы) из-за экзотермических или эндотермических реакций, приводящих к пику с точкой нулевого наклона:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \Upsilon^2 \frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0.$$

Дифференцируя (5) по температуре и приравнявая к нулю, получаем

$$\begin{aligned} \frac{E_a}{K_B T} - \frac{BT\mu_e}{(T - T_c)^2(\mu - \mu_e)} &= \\ &= \bar{K}T[2\alpha[(\mu - \mu_e) + \mu]] \frac{\exp(-E_a/K_B T)}{\Upsilon}. \end{aligned} \quad (6)$$

Чтобы решить уравнение (6) для определения величины E_a , положим

$$\frac{E_a}{K_B T} = \rho_1,$$

$$\frac{BT\mu_e}{(T - T_c)^2(\mu - \mu_e)} = \rho_2,$$

$$\frac{\bar{K}T[2\alpha(\mu - \mu_e) + \mu]}{\Upsilon} = \rho_3.$$

Преобразуем уравнение (6) относительно ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 :

$$(\rho_1 - \rho_2) \exp(\rho_1 - \rho_2) = \rho_3 \exp(\rho_2). \quad (7)$$

Общая форма уравнения (7) $y = we^w$, где $y = \rho_3 \exp(\rho_2)$ и $w = \rho_1 - \rho_2$.

Существует математическая функция, называемая W-функцией Ламберта, решение которой обеспечивает обращение уравнений формы $y = we^w$. Функция Ламберта использует численный подход для решения уравнения (7). Для этого вводится новый параметр η , который представляет собой отношение свободного объема при температуре T к объему при равновесной температуре (температуре начала реакции), т. е. $\eta = \alpha/\alpha_e$. Для решения члены ρ_2 и ρ_3 выражаются через η , а значение η итерировано от 1 до 1000 в программе Matlab для получения решения.

Использовались следующие значения констант $B = 6600$ К, $\bar{K} = 3.4 \cdot 10^{25}$ Гц. Для их получения данные по измерению вязкости вблизи температуры стеклования для аморфного твердого тела были проанализированы и подобраны в рамках модели свободного объема [10]. Значение T_c принимается равным 80 % от температуры начала реакции.

Энергия активации определяется при расчете с этими константами в программе Matlab. Результатом работы программы является зависимость $E_a(\eta)$ (отношение энергии активации к отношению свободных объемов).

Пример расчета показан на рис. 1 для состава 1 (см. ниже табл. 2). В качестве энергии

Таблица 1

Энергия активации, рассчитанная по методу Киссинджера и полученная на основе решения уравнения Ламберта (7)

№ п/п	Композиция	Скорость нагрева, °С/мин	E_a , кДж/моль		Погрешность, %
			по методу Киссинджера [11]	по уравнению (7)	
1	58 % Mg + + 42 % NaNO ₃	5	148	132	10.81
2		10	148	138	6.65
3		15	148	143	3.37
4		20	148	143	3.37
5	19 % Al + + 17.11 % Mg + + 60.97 % KClO ₄ + + 2.91 % Viton A	2	175	165	5.71
6		5	175	171	2.28
7		8	175	177	1.14
8		10	175	177	1.14
9	36.11 % MgAl + + 60.97 % KClO ₄ + + 2.91 % Viton A	2	130	137	5.38
10		5	130	134	3.07
11		8	130	137	5.38
12		10	130	138	6.17
13	12.09 % Al + + 22.99 % MgAl + + 62.09 % KClO ₄ + + 2.91 Viton A	2	139	140	0.71
14		5	139	143	2.8
15		8	139	147	5.75
16		10	139	148	6.47

активации композиции принято минимальное значение E_a , которое на рис. 1 соответствует значению $\eta = 1.062$. Это минимальное количество энергии, которое необходимо для протекания реакции в данной конкретной композиции. Другой вывод из рис. 1 состоит в том, что идеальное состояние равновесия не может быть достигнуто, поскольку при $\eta = 1$ (совершенное равновесие) энергия активации E_a стремится к бесконечности [10].

В табл. 1 приведены значения энергии активации, найденные методом, предложенным в этой статье, и полученные методом Киссинджера в работе [11]. Из их сравнения следует, что средняя погрешность значений E_a , вычисленных в данной работе по методу Ламберта, по сравнению с рассчитанными по методу Киссинджера составляет 4.38 %. Ошибка минимальна, следовательно, предложенная методика может быть принята для расчета энергии активации других составов.

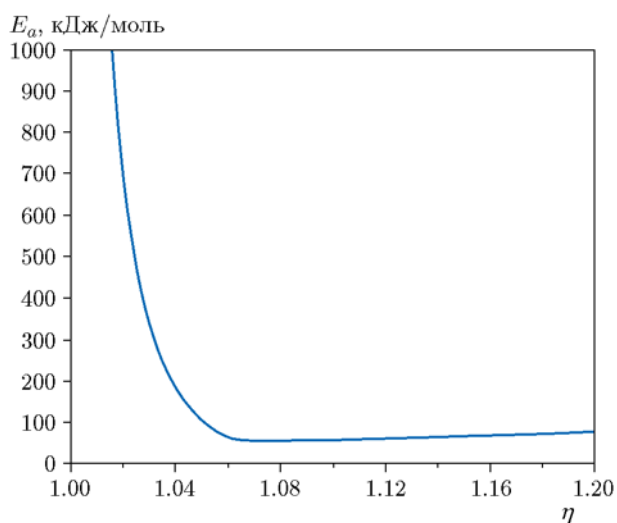


Рис. 1. Зависимость энергии активации от параметра η

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И СБОР ДАННЫХ

2.1. Материалы

Для проведения экспериментов использовались нитрат калия, сера, нитрат стронция, перхлорат калия и алюминий. Все химические вещества были пропущены через сетку с размером ячейки 63 мкм. Пиротехнические составы получены путем изменения массовых соотношений соответствующих элементов (табл. 2).

2.2. Оборудование

Термические исследования проводились на приборе ДСК-ТГА (модель Jupiter STA 449-F3). Образец массой 2 мг в кювете из оксида алюминия помещали над термопарой в камеру ДСК. Внутри камеры скорость потока газообразного азота поддерживалась на уровне 100 мл/мин. Образец нагревали с постоянной скоростью 10 °С/мин в течение всех измерений. Энергия активации рассчитывалась из экспериментальных данных ДСК при этой скорости нагрева, как подробно объяснено в § 1.

Чувствительность к удару измерялась в соответствии с рекомендациями ООН по перевозке опасных грузов. В каждом тесте груз массой 2 кг падал с различной высоты на образец массой 40 мг, помещенный между навальными. Чувствительность к удару, называемая иначе предельной энергией удара (limiting impact energy, LIE), является самой низкой энергией удара, при которой взрыв пиротехнической смеси происходит по меньшей мере в одном из шести испытаний. Она рассчитывается с использованием уравнения

$$\text{LIE} = mgh \text{ [Дж]}, \quad (8)$$

где m — масса падающего груза, кг, g — ускорение свободного падения, 9.81 м/с², h — высота падения груза, м.

2.3. Источники данных

Данные о пиротехнических смесях подразделяются на три категории (см. последнюю графу в табл. 2).

а) результаты собственных экспериментов — тест на чувствительность к удару и эксперимент с ДСК,

б) известные из литературы данные по чувствительности к удару и энергии активации, рассчитанной на основе результатов ДСК при одной скорости нагрева,

с) другие данные из опубликованных исследований по чувствительности к удару и энергии активации.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных из табл. 2 построена зависимость $H_{\text{LIE}}(E_a)$ (рис. 2).

Коэффициент корреляции для полученной зависимости составляет 0.84. Высота падения груза H_{LIE} и энергия активации E_a связаны эмпирическим уравнением

$$H_{\text{LIE}} = 4E_a^{0.5}, \quad (9)$$

которое может быть использовано для любых пиросоставов, поскольку в нем учтено множество различных комбинаций горючего и окислителей. Оно с хорошей точностью дает предварительную оценку высоты падения груза.

Теоретически, когда энергия активации стремится к бесконечности, этому должна также следовать и высота падения, поскольку невозможно воспламенить смесь, имеющую бесконечную энергию активации. Аналогично в случае, когда энергия активации минимальна и стремится к нулю (очень нестабильный материал), высота падения должна стремиться к нулевому значению, горение композиции должно начинаться в комнатных условиях без какого-либо воздействия.

В соответствии с этими теоретическими граничными условиями соотношение между высотой падения и энергией активации принимает следующий общий вид: $y = \alpha x^n$, где n — любое число больше нуля. Полученная зависимость между экспериментальными значениями H_{LIE} и E_a представлена аналогичным уравнением.

Механизм воспламенения от удара и механизм воспламенения в результате достижения активированного состояния методом ДСК при постоянной скорости нагрева аналогичны. При воспламенении от удара пиротехническая смесь получает тепловую энергию из-за трения в двух направлениях: от прямого сжатия падающим грузом и сдвига в радиальном направлении, вызывающего вязкий поток частиц.

Согласно результатам работы [21] воспламенение, вызванное ударом, происходит не в

Таблица 2

Высота падения груза и энергия активации

№ п/п	Состав	H_{LIE} , см	E_a , кДж/моль	Примечание*
1	KNO ₃ —Al—S 45 : 40 : 15	33	55.06	а
2	KNO ₃ —Al—S 50 : 30 : 20	30.5	55.06	а
3	KNO ₃ —Al—S 50 : 33 : 17	22.5	55.06	а
4	KNO ₃ —Al—S 50 : 36 : 14	42	55.06	а
5	KNO ₃ —Al—S 50 : 36 : 14	30	54.09	а
6	KNO ₃ —Al—S 50 : 37.5 : 12.5	31	54.09	а
7	KNO ₃ —Al—S 53 : 36 : 17	43	55.06	а
8	KNO ₃ —Al—S 55 : 30 : 15	28	54.57	а
9	KNO ₃ —Al—S 65 : 18 : 17	36	54.57	а
10	KNO ₃ —Al—S 65 : 30 : 5	37.5	55.06	а
11	Sr(NO ₃) ₂ —Al—S 44.4 : 22.2 : 33.3	29	52.15	а
12	Sr(NO ₃) ₂ —Al—S 50 : 16.7 : 33.3	17	24.87	а
13	Sr(NO ₃) ₂ —Al—S 50 : 14 : 36	34	70.34	а
14	Sr(NO ₃) ₂ —Al—S 50 : 20 : 30	21	26.6	а
15	KClO ₄ —Al—S 60 : 30 : 10	37	78.33	а
16	KClO ₄ —Al—S 55 : 40 : 5	41	97.03	а
17	KNO ₃ —Al—S [12] 57 : 23 : 20 (nfp : μ fp = 0 : 100 — отношение доли нанопорошка (nfp) к микропорошку (μ fp))	41 [12]	43.06	б
18	KNO ₃ —Al—S [12] 57 : 23 : 20 (nfp : μ fp = 10 : 90)	40 [12]	40.70	б
19	KNO ₃ —Al—S [12] 57 : 23 : 20 (nfp : μ fp = 20 : 80)	35 [12]	38.37	б
20	KNO ₃ —Al—S [12] 57 : 23 : 20 (nfp : μ fp = 30 : 70)	35 [12]	33.76	б
21	KNO ₃ —Al—S [12] 57 : 23 : 20 (nfp : μ fp = 40 : 60)	34 [12]	33.76	б
22	KNO ₃ —Al—S [12] 57 : 23 : 20 (nfp : μ fp = 50 : 50)	30 [12]	31.49	б
23	KNO ₃ —Al—S [12] 57 : 23 : 20 (nfp : μ fp = 60 : 40)	25 [12]	30.15	б
24	KNO ₃ —Al—S [12] 57 : 23 : 20 (nfp : μ fp = 70 : 30)	20 [12]	28.37	б
25	KNO ₃ —C—S [13] 75 : 15 : 10	54 [13]	106.04	б
26	Mg—BaNO ₃ —Sr(NO ₃) ₂ —Laminac [14] 29.4 : 49.5 : 16.5 : 4.5	61 [14]	190.1	б
27	Mg—NaNO ₃ —Epon 813 [14] 44.5 : 50.5 : 5	57 [14]	111.61	б
28	Mg—NaNO ₃ —Epon 813 [14] 36.5 : 60.5 : 3	57 [14]	108.81	б
29	Mg—BaNO ₃ —KClO ₄ —Dechlorane plus—Laminac [15] 22 : 48 : 10 : 15 : 5	35.5 [15]	212.38	б
30	Mg—Aminotetrazole—BaNO ₃ —PVC—Epon [15] 32 : 5 : 43 : 15 : 5	42 [15]	176.34	б

Продолжение таблицы 2

№ п/п	Состав	$H_{\text{ЛIE}}$, см	E_a , кДж/моль	Примечание*
31	Mg—SrNO ₃ —PVC—AT—Epon [15] 41.4 : 33.3 : 14.7 : 3.8 : 6.8	45.5 [15]	17.8	b
32	Ba(NO ₃) ₂ —Mg—PVC—Laminac 4116 [16] 46 : 33 : 16 : 5	62 [16]	197.51	b
33	Ba(NO ₃) ₂ —Mg—PVC—Epon [16] 46 : 38 : 11 : 5	62 [16]	181.64	b
34	SrNO ₃ —Mg—KClO ₄ —PVC—Laminac 4113 [17] 41.1 : 30.8 : 10.3 : 12.8 : 5	33.1 [17]	131.17	b
35	KClO ₄ —PVC—Mg—SrNO ₃ —Laminac 4113 [17] 5.3 : 12.8 : 35.8 : 39.1 : 7	30.1 [17]	136.4	b
36	KClO ₄ —PVC—Mg—SrNO ₃ —Laminac 4113 [17] 10.3 : 12.8 : 30.8 : 41.1 : 5	30.5 [17]	139.54	b
37	KNO ₃ (250 ÷ 840 мкм)—Al(197 нм)—S(250 ÷ 840 мкм) [18] 58 : 22 : 20	19.9 [18]	33.77 [18]	c
38	KNO ₃ (250 ÷ 840 мкм)—Al(183 нм)—S(250 ÷ 840 мкм) [18] 58 : 22 : 20	14.3 [18]	33.99 [18]	c
39	KNO ₃ (250 ÷ 840 мкм)—Al(113 нм)—S(250 ÷ 840 мкм) [18] 58 : 22 : 20	13.3 [18]	33.09 [18]	c
40	KNO ₃ (74 ÷ 149 мкм)—Al(197 нм)—S(74 ÷ 149 мкм) [18] 58 : 22 : 20	18.4 [18]	32.12 [18]	c
41	KNO ₃ (74 ÷ 149 мкм)—Al(183 нм)—S(74 ÷ 149 мкм) [18] 58 : 22 : 20	13.8 [18]	35.13 [18]	c
42	KNO ₃ (74 ÷ 149 мкм)—Al(113 нм)—S(74 ÷ 149 мкм) [18] 58 : 22 : 20	12.8 [18]	32.86 [18]	c
43	KNO ₃ (250 ÷ 840 мкм)—Al(197 нм)—S(250 ÷ 840 мкм) [18] 66 : 11 : 23	29.6 [18]	32.12 [18]	c
44	KNO ₃ (250 ÷ 840 мкм)—Al(183 нм)—S(250 ÷ 840 мкм) [18] 66 : 11 : 23	19.9 [18]	40.5 [18]	c
45	KNO ₃ (250 ÷ 840 мкм)—Al(113 нм)—S(250 ÷ 840 мкм) [18] 66 : 11 : 23	17.9 [18]	30.63 [18]	c
46	KNO ₃ (250 ÷ 840 мкм)—Al(197 нм)—S(250 ÷ 840 мкм) [18] 63 : 15 : 22	24 [18]	33.24 [18]	c
47	KNO ₃ (250 ÷ 840 мкм)—Al(183 нм)—S(250 ÷ 840 мкм) [18] 63 : 15 : 22	19.4 [18]	33.24 [18]	c
48	KNO ₃ (250 ÷ 840 мкм)—Al(113 нм)—S(250 ÷ 840 мкм) [18] 63 : 15 : 22	14.8 [18]	32.12 [18]	c
49	KNO ₃ (250 ÷ 840 мкм)—Al(197 нм)—S(250 ÷ 840 мкм) [18] 68 : 8 : 24	34.2 [18]	36.65 [18]	c
50	KNO ₃ (250 ÷ 840 мкм)—Al(183 нм)—S(250 ÷ 840 мкм) [18] 68 : 8 : 24	24.5 [18]	33.24 [18]	c
51	KNO ₃ (250 ÷ 840 мкм)—Al(113 нм)—S(250 ÷ 840 мкм) [18] 68 : 8 : 24	21.4 [18]	33.99 [18]	c

Продолжение таблицы 2

№ п/п	Состав	H_{LIE} , см	E_a , кДж/моль	Примечание*
52	$KNO_3(74 \div 149 \text{ мкм})—Al(197 \text{ нм})—S(74 \div 149 \text{ мкм})$ [18] 64 : 14 : 22	24.5 [18]	33.99 [18]	с
53	$KNO_3(74 \div 149 \text{ мкм})—Al(183 \text{ нм})—S(74 \div 149 \text{ мкм})$ [18] 64 : 14 : 22	23.2 [18]	33.31 [18]	с
54	$KNO_3(74 \div 149 \text{ мкм})—Al(113 \text{ нм})—S(74 \div 149 \text{ мкм})$ [18] 64 : 14 : 22	17.8 [18]	30.63 [18]	с
55	$KNO_3(250 \div 840 \text{ мкм})—Al(197 \text{ нм})—S(250 \div 840 \text{ мкм})$ [18] 58 : 22 : 20	23.2 [18]	35.28 [18]	с
56	$KNO_3(74 \div 149 \text{ мкм})—Al(197 \text{ нм})—S(74 \div 149 \text{ мкм})$ [18] 58 : 22 : 20	20.4 [18]	33.77 [18]	с
57	B— KNO_3 [19] 30 : 70	82 [19]	472.79 [19]	с
58	B— KNO_3 —Ethyl Cellulose binder [19] 25 : 65 : 10	100 [19]	707 [19]	с
59	B— KNO_3 —Plasticised Ethyl Cellulose binder [19] 25 : 65 : 10	113 [19]	811 [19]	с
60	B— KNO_3 —Plasticised Ethyl Cellulose binder [19] 25 : 65 : 5	108.9 [19]	535.5 [19]	с
61	B— KNO_3 —Plasticised Ethyl Cellulose binder [19] 25 : 65 : 2	84 [19]	476 [19]	с
62	$KNO_3—Al—S$ [20] 60 : 20 : 20	43 [20]	83.9 [20]	с
63	$KNO_3—S—Al—BaNO_3$ [20] 46.88 : 23.44 : 23.43 : 6.25	59 [20]	101.5 [20]	с
64	$KNO_3—S—Al(666)—Al(999)—BaNO_3$ [20] 50 : 10 : 10 : 20 : 10	49 [20]	225.5 [20]	с

*См. § 2.3.

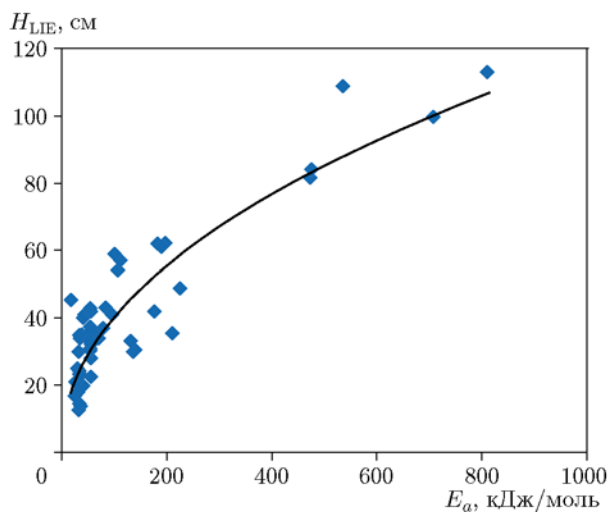


Рис. 2. Зависимость высоты падения груза от энергии активации

точке удара по пиротехнической смеси, а на некотором радиальном расстоянии от нее. Это означает, что суммарная энергия, генерируе-

мая силой сжатия и усилием сдвига, должна достигать максимума, чтобы повысить температуру в этой точке до минимальной температуры, необходимой для инициирования соответствующей пиротехнической смеси.

Предполагая, что пиротехнические смеси похожи на аморфные твердые вещества (как описано в § 1), исходя из теории свободного объема можно сказать, что во время удара вертикальная сила и сила сдвига (вдоль радиального направления) приводят к столкновению частиц смеси и перестройке структуры, ведущей к изменению концентрации дефектов. В областях, где концентрация дефектов достигает равновесия, горючее и окислитель реагируют и создают горячую точку, которая вызывает цепь реакций, пока не воспламенится вся смесь.

Аналогичный механизм и те же предположения были использованы для получения энергии активации. Следовательно, можно сказать, что теоретически существует сильная связь между чувствительностью к удару и энергией

Таблица 3
Соотношение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (9) значений высоты падения груза ($H_{exp}/H_{(9)}$)

№ п/п	Композиция	$H_{exp}/H_{(9)}$
1	Пиротехнические смеси с окислителем KNO_3	0.803
2	Пиротехнические смеси с окислителем $Sr(NO)_3$	0.94
3	Пиротехнические смеси с окислителем $KClO_4$	0.959
4	Пиротехнические смеси с горючим Al	0.8746
5	Пиротехнические смеси с горючим Mg	0.927

активации, и в данной работе эта связь установлена экспериментально.

Наборы данных (см. табл. 2) были классифицированы по пяти категориям на основе сходства по горючему или окислителю: 1) пиротехнические смеси с окислителем KNO_3 , 2) пиротехнические смеси с окислителем $Sr(NO)_3$, 3) пиротехнические смеси с окислителем $KClO_4$, 4) пиротехнические смеси с горючим Al, 5) пиротехнические смеси с горючим Mg.

В табл. 3 представлена информация о корреляции между экспериментальными значениями высоты падения груза для композиций, классифицированных на основе сходства по типу окислитель/горючее, со значениями высоты падения груза, рассчитанными по (9). Из таблицы видно, что за исключением соединений, относящихся к группе 1 (пиротехнические составы с нитратом калия в качестве окислителя), все другие пиротехнические смеси показывают хорошее согласие между экспериментальными значениями высоты падения и предсказанными с использованием уравнения (9).

При варьировании содержания отдельных элементов в пиромесели ($KNO_3/Al/S$) температура начала реакции и температура пика в тесте ДСК отличались незначительно (в диапазоне $320 \div 325$ °C), поэтому значения энергии активации, рассчитанные по методу Ламберта, были одинаковыми. Химические реакции всегда начинались при температуре на $10 \div 15$ °C ниже температуры плавления нитрата калия (334 °C). Это явление, которое также упоминается в [22], является причиной низкой кор-

реляции в пиротехнических смесях на основе нитрата калия.

Как упоминалось ранее, разнообразие данных, представленных в этой работе, является преимуществом, но оно также имеет некоторые ограничения. Данные были взяты из многих литературных источников, поэтому возможны ошибки, вызванные различиями типов и состояний оборудования, окружающей среды, человеческих факторов, чистоты композиций, размеров частиц используемых химикатов, степени старения образца и т. д.

Эмпирическое соотношение содержит в себе совокупный эффект всех этих ошибок. Несмотря на это, между высотой падения и энергией активации обнаружена тесная взаимосвязь, что делает соотношение $H_{LIE} = E_a^{0.5}$ наилучшим в настоящее время способом прогнозирования предельной высоты падения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена простая модель для определения чувствительности пиротехнических композиций к удару. Подобных моделей существует множество для высокоэнергетических веществ, в основном органических, но модель для пиротехнических композиций, представляющих собой механическую смесь неорганического горючего и окислителей, предложена впервые.

Получена зависимость $H_{LIE} = E_a^{0.5}$ для прогнозирования чувствительности к удару. Взаимосвязь между чувствительностью к удару и энергией активации подтверждена результатами экспериментов и обладает высоким коэффициентом корреляции 0.84. Поскольку настоящее исследование охватывает различные комбинации горючих и окислителей, это соотношение может применяться для любой пиротехнической смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Surianarayanan M., Sivapirakasam S. P., Swaminathan G. Accident data analysis and hazard assessment in fireworks manufacture // Sci. Technol. Energ. Mater. — 2008. — V. 69, N 5. — P. 161–168.
2. Sivapirakasam S. P., Surianarayanan M., Swaminathan G. Hazard assessment for the safe storage, manufacturing and handling of flash compositions // J. Loss Prev. Process Ind. — 2009. — V. 22, N 2. — P. 254–256.

3. **United Nations.** Recommendations on the Transport of Dangerous Goods: Manual of tests and criteria. — New York; Geneva: United Nations Publications, 2009.
4. **Kamlet M. J., Adolph H. G.** The relationship of impact sensitivity with structure of organic high explosives. II. Polynitroaromatic explosives // Propell., Explos., Pyrotech. — 1979. — V. 4, N 2. — P. 30–34.
5. **Wang R., Jiang J., Pan Y., Cao H., Cui Y.** Prediction of impact sensitivity of nitro energetic compounds by neural network based on electrotopological-state indices // J. Hazard. Mater. — 2009. — V. 166, N 1. — P. 155–186.
6. **Keshavarz M. H.** A new general correlation for predicting impact sensitivity of energetic compounds // Propell., Explos., Pyrotech. — 2013. — V. 38, N 6. — P. 754–760.
7. **Денисаев А. А., Корсунский Б. Л., Пепкин В. И., Матюшин Ю. Н.** О чувствительности жидких взрывчатых веществ к удару // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 85–92.
8. **Mathieu D., Alaime T.** Impact sensitivities of energetic materials: Exploring the limitations of a model based only on structural formulas // J. Mol. Graphics Modell. — 2015. — V. 62. — P. 81–86.
9. **Ruitenbergh G.** Applying Kissinger analysis to the glass transition peak in amorphous metals // Thermochim. Acta. — 2003. — V. 404, N 1-2. — P. 207–211.
10. **Zhang L., Xing D., Sun J.** Calculating activation energy of amorphous phase with the Lambert W function // J. Therm. Anal. Calorim. — 2010. — V. 100, N 1. — P. 3–10.
11. **Fathollahi M., Behnejad H.** A comparative study of thermal behaviors and kinetics analysis of the pyrotechnic compositions containing Mg and Al // J. Therm. Anal. Calorim. — 2015. — V. 120, N 2. — P. 1483–1492.
12. **Selvakumar N., Azhagurajan A., Suresh A.** Experimental analysis on nano scale flash powder composition in fireworks manufacturing // J. Therm. Anal. Calorim. — 2013. — V. 113, N 2. — P. 615–621.
13. **Redkar A. S., Mujumdar V. A., Singh S.** Study on magnesium based pyrotechnic composition as a priming charge // Defence Sci. J. — 1996. — V. 46, N 1. — P. 41–47.
14. **Sabatini J. J., Raab J. M., Hann R. K. Jr, Freeman C. T.** Brighter- and longer-burning barium-free illuminants for military and civilian pyrotechnics // J. Inorg. General Chem. — 2013. — V. 639, N 1. — P. 25–30.
15. **Sabatini J. J., Moretti J. D.** High-nitrogen-based pyrotechnics: perchlorate-free red- and green-light illuminants based on 5-aminotetrazole // Chem. A Eur. J. — 2013. — V. 19, N 38. — P. 12839–12845.
16. **Moretti J. D., Harbol S. M., Riegner D. E., Carlucci N., Sabatini J. J., Poret J. C.** Single-point-of-failure mitigation: prove-out of a green light-emitting illuminant composition in the handheld signal cluster and 40-mm parachute configurations // J. Energ. Mater. — 2014. — V. 32, N 4. — P. 293–299.
17. **Moretti J. D., Sabatini J. J., Poret J. C.** High-performing red-light-emitting pyrotechnic illuminants through the use of perchlorate-free materials // Chem. A Eur. J. — 2014. — V. 20, N 28. — P. 8800–8804.
18. **Azhagurajan A., Selvakumar N., Thanulingam T. L.** Thermal and sensitivity analysis of nano aluminium powder for firework application // J. Therm. Anal. Calorim. — 2011. — V. 105, N 1. — P. 259–267.
19. **Bhingarkar V., Singh H.** Influence of cellulosic binders on sensitivity and combustion behaviour of B–KNO₃ ignition system // Defence Sci. J. — 2006. — V. 56, N 3. — P. 345–351.
20. **Pakkirisamy S. V., Mahadevan S., Paramashivan S. S., Mandal A. B.** Adiabatic thermokinetics and process safety of pyrotechnic mixtures // J. Therm. Anal. Calorim. — 2012. — V. 109, N 3. — P. 1387–1395.
21. **Денисаев А. А., Штейнберг А. С., Берлин А. А.** Исследование чувствительности к удару слоевых композиций алюминий — тефлон // Докл. АН. — 2007. — Т. 414, № 5. — С. 636–639.
22. **Phanindra K. P., Sivapirakasam S. P., Soni P., Surianarayanan M.** Thermal reaction studies and prediction of stoichiometry of pyrotechnic compositions using DSC and XRD methods // Thermochim. Acta. — 2019. — V. 675. — P. 100–106.

Поступила в редакцию 16.08.2019.

После доработки 03.10.2019.

Принята к публикации 24.12.2019.