

УДК 662

Л. Х. Бадретдинова, Р. М. Вахидов

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ВТОРИЧНЫХ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Ключевые слова: энергонасыщенный материал, сенсibilизация, электрическое поле.

В работе проведен обзор современного состояния сенсibilизации вторичных энергонасыщенных материалов под влиянием электрического поля. Выявлено, что под воздействием электрического поля на ЭНМ, повышается скорость разложения, приводящая к снижению порогового импульса для инициирования реакции.

Keywords: energy-materials, sensitization, electric field.

The review of modern state of energy-sensitization secondary materials under the influence of an electric field was discovered. Found that under the influence of an electric field on the ENM, increases the rate of decomposition, which leads to a reduction of the threshold momentum to initiate the reaction.

Введение

Вопросы, связанные с разработкой новых средств инициирования, не содержащих первичных энергонасыщенных материалов (ЭНМ), является на данный момент актуальной проблемой. Это обусловлено тем, что на сегодняшний день объективные данные по чувствительности ЭНМ к внешним механическим воздействиям с приложением дополнительных факторов необходимы для решения важных практических задач, связанных с безопасным обращением изделий, содержащие ЭНМ, их производством и обращением [1,2]. Препятствием на пути решения этой проблемы является низкая восприимчивость вторичных ЭНМ к инициирующим импульсам.

Определенный вклад в решение этой проблемы могут внести исследования в области чувствительности ЭНМ к удару, с одновременным приложением электрического поля. Кроме того, исследования в данной области даст возможность лучше понять процессы, приводящие к инициированию вторичных ЭНМ.

Наличие энергонасыщенных свойств у того или иного вещества определяет лишь потенциальную возможность быстропотекающей реакции. Для того чтобы эта возможность была реализована, необходимо воздействие на ЭНМ, способное вызвать эту реакцию [3].

Опыт показывает, что для возбуждения быстропотекающей реакции одних ЭНМ достаточно слабого воздействия, а для других - требуется более сильное воздействие. Например, йодистый азот взрывается от прикосновения к нему бороздкой птичьего пуха, а тротил не взрывается даже при простреле винтовочной пулей. То есть различные ЭНМ обладают различной чувствительностью к внешним воздействиям.

Чувствительность ЭНМ к начальному импульсу определенного вида не является постоянной, а зависит от условий, в которых действует импульс, и от характера заряда. В случае удара, она зависит от

толщины заряда, размеров и ориентации частиц, агрегатного состояния ЭНМ и др [4].

Эффект сенсibilизации вторичных ЭНМ порошком пьезоэлектрической керамики (ПК) был обнаружен в 70-х годах прошлого столетия в ряде работ научных организаций США и Франции. В нашей стране работы по исследованию сенсibilизации проводились в ЦНИИХМ и в КГТУ им. Кирова. В работах ЦНИИХМ было выявлено, что порошок из поляризованной ПК значительно увеличивает чувствительность, по сравнению с порошком из неполяризованной ПК, сенсibilизирующее влияние которого сравнимо с такими твердыми добавками как стекло [5].

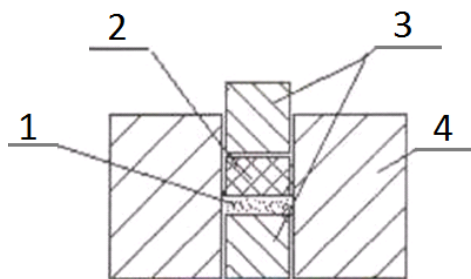
Более высокая чувствительность ЭНМ с порошком из поляризованной керамики объяснялась созданием дополнительных горячих точек, возникающих при электростатическом разряде. Копровые испытания ЭНМ с порошком поляризованной ПК дают лишь качественную оценку чувствительности, так как не позволяют количественно оценить вклад электрического поля в процесс сенсibilизации. Исключения эффекта твердой добавки и оценка напряженности электрического поля в навеске вторичных ЭНМ, возникающие в момент удара на кафедре ТТХВ была предложена схема испытаний на чувствительность к электромеханическому воздействию в приборчиках № 1, в которых ПК в виде элемента в форме диска располагается непосредственно в контакте с зарядом ЭНМ (рис. 1) [6].

Напряженность электрического поля в заряде ЭНМ рассчитывается по следующей формуле [6]:

$$E_{BB} = \frac{d_{33} \cdot P}{\epsilon_0 \left(\frac{l_{BB}}{L_{ПК}} \cdot \epsilon_{ПК} + \epsilon_{BB} \right)}, \quad (1)$$

где E_{BB} – напряженность электрического поля в заряде ЭНМ, В/м; d_{33} – пьезоэлектрический модуль, Кл/Н; P – динамическое давление, Па; l_{BB} – толщина слоя ЭНМ, мм; $L_{ПК}$ – толщина пьезоэлектрического элемента, мм; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, Ф/м;

$\epsilon_{ПК}$ — диэлектрическая проницаемость ПК; $\epsilon_{ВВ}$ — диэлектрическая проницаемость ЭНМ.

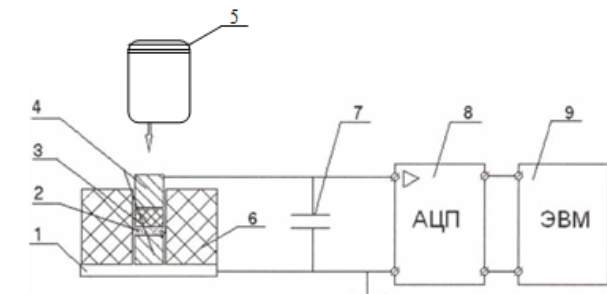


1 — навеска вторичного ЭНМ; 2 — диск из поляризованной пьезоэлектрической керамики; 3 — ролики; 4 — муфта

Рис. 1 — Схема экспериментальной ячейки

При деформации на поверхности пьезоэлемента (ПЭ) образуются связанные нескомпенсированные пьезоэлектрические заряды, которые создают в окружающем пространстве электрическое поле. Чем выше величина пьезоэлектрического модуля, тем выше плотность связанных электрических зарядов на поверхности ПЭ и соответственно тем больше напряженность электрического поля в окружающем пространстве. Таким образом, изменяя электрофизические характеристики ПК можно изменять напряженность электрического поля в навеске ЭНМ.

Для определения величины динамического давления была собрана экспериментальная установка, представленная на рис. 2, которая позволяет также получать осциллограммы инициирования [6].



1 — тензодатчик; 2 — навеска вторичного ЭНМ; 3 — диск из поляризованной пьезоэлектрической керамики; 4 — ролики; 5 — груз; 6 — муфта; 7 — конденсатор; 8 — АЦП (L-783); 9 — ЭВМ

Рис. 2 — Экспериментальная установка

По измеренным значениям критического давления инициирования и рассчитанным величинам напряженностей электрического поля построена графическая зависимость (рис. 3), показывающая взаимосвязь между критическим давлением инициирования и напряженностью электрического поля.

Как следует из графика с увеличением напряженности электрического поля в навеске, его критическое давление инициирования уменьшается. Расчеты по известной формуле предложенной Болховитиновым [7] показывают, что при таком низком динамическом давлении разложения быть не

должно, так как максимально возможная температура разогрева в плоскостях скольжения намного ниже температуры вспышки. В этом случае, напрашивается вывод, что разложение при низком динамическом давлении происходит за счет дополнительного вклада энергии электрического разряда. Однако, расчеты показывают, что максимально возможная энергия электрического разряда составляет $3 \cdot 10^{-3}$ Дж. Таким образом, энергетический вклад электрического поля столь мал, что не способен обеспечить зажигание.

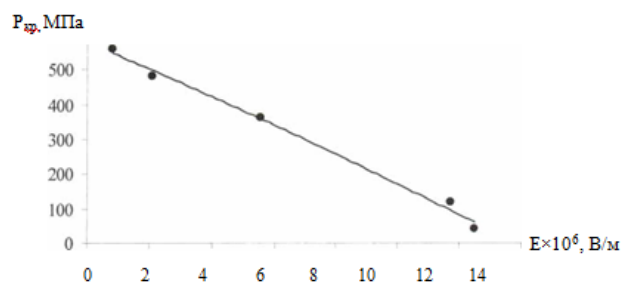
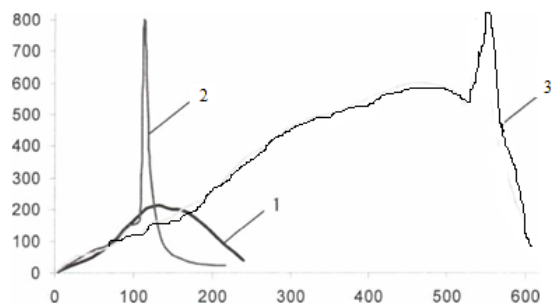


Рис. 3 — Зависимость критического давления инициирования от напряженности электрического поля

Вероятнее всего электрическое поле влияет на кинетику разложения вторичных ЭНМ, что подтвердилось экспериментально при сравнении осциллограмм инициирования RDX без ПК и RDX совмещенного с ПЭ (рисунок 4).



1 — осциллограмма «холостого удара»;
2 — инициирование с пьезоэлектрическим элементом;
3 — инициирование при стандартных копровых испытаниях

Рис. 4 — Осциллограмма инициирования разложения RDX при механических воздействиях

Из осциллограмм видно, что период индукции RDX при стандартных копровых испытаниях составляет 560 мкс и критическое давление инициирования 600 МПа, а период индукции RDX совмещенного с ПЭ составляет уже 120 мкс при критическом давлении инициирования 120 МПа. Подобные зависимости чувствительности сенсibilизированных составов от периода индукции были выявлены ещё Боуденом и Иоффе [8], и в настоящее время общеизвестно, что основное различие между первичными и вторичными ЭНМ заключается только в величине периода индукции или скорости перехода горения в детонацию. Таким образом, высокая

чувствительность вторичных ЭНМ совмещенных с ПЭ в форме диска по сравнению с вторичными ЭНМ без ПК указывает на влияние электрического поля генерируемого ПЭ на кинетику разложения.

Для интерпретации эффекта сенсibilизации при электромеханическом воздействии за основу была взята теория в институте Химической физики РАН [9]. Согласно ей, разложение ЭНМ происходит в том случае, когда скорость диссоциации химических связей превышает скорость их восстановления. При этом скорость диссоциации связей является функцией приложенного давления. Чем выше динамическое давление падающего груза, тем больше скорость разрыва связей, соответственно тем выше вероятность энергонасыщенного превращения, что, в общем-то, и подтверждается экспериментально. При критическом давлении инициирования скорость разрыва связей равна скорости их восстановления, т.е. вероятность энергонасыщенного превращения минимальна. При давлении ниже критического энергонасыщенное превращение не происходит, так как скорость восстановления связей выше скорости диссоциации. Уравнение, описывающее скорость химической реакции, учитывающее скорости диссоциации и восстановления связей представлено ниже.

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_d}{k_2 \cdot k_d} \cdot c \quad (2)$$

где: c – концентрация реагирующего вещества; k_1 – константа скорости реакции распада; k_2 – константа скорости рекомбинации; k_d – константа скорости диффузии фрагментов молекул.

Так как разрыв химических связей всегда сопровождается образованием ионов и радикалов, то процесс сенсibilизации обусловлен воздействием электрического поля на заряженные частицы (ионы, электроны). То что, в процессе деформации и разрушения кристаллов ЭНМ образуются свободные электроны, ионы радикалы – давно доказанный факт. Именно переходное состояние молекул ЭНМ определяет их чувствительность к внешним воздействиям, например, в работах Уокера [10] показано, что введение в состав ТНТ вещества генерирующего при ударе радикалы, приводит к значительному повышению чувствительности и наоборот, вещества являющиеся активными поглотителями радикалов существенно понижают чувствительность.

Скорость разложения можно повысить не только введением веществ генерирующих радикалы, но и путем подавления их рекомбинации, т.е. уменьшения скорости восстановления разорванных связей. И электрическое поле как раз позволяет подавить рекомбинацию образующихся при диссоциации ионов. При наложении электрического поля возникает электростатическая сила, превосходящая силу кулоновского взаимодействия, в результате чего уменьшается вероятность рекомбинации заряженных частиц, и соответственно увеличивается вероятность развития энергонасыщенного превращения.

Вероятность подавления рекомбинации заряженных частиц в электрическом поле в кристаллах органических веществ описывается законом Онзагера [11].

$$\varphi(E) = \left[\exp\left(-\frac{E_{акт}}{kT}\right) \right] \cdot (1 + 2 \cdot q \cdot \beta(1 + \cos \theta) + 4 \cdot \beta^2 \cdot q(q-r)) \quad (3)$$

$$E_{акт} = e^2 / 4 \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot r_0,$$

$$k \cdot T = e^2 / 4 \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot 2 \cdot q,$$

$$q = e^2 / 8 \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T,$$

$$\beta = e \cdot E / 2 \cdot k \cdot T,$$

где φ – вероятность разделения зарядов или вероятность подавления рекомбинации электрона и родительского иона; $2 \cdot q$ – радиус действия сил электростатического притяжения между электроном и ионом, м; r – расстояние, которое первоначально разделяет носители противоположного знака в результате ионизации молекулы, м; e – заряд электрона, Кл; E – напряженность электрического поля, В/м; k – постоянная Больцмана, T – температура в навеске ВВ, К; θ – угол между радиус-вектором r и вектором напряженности внешнего электрического поля E ; $E_{акт}$ – энергия активации разделения зарядов в отсутствии внешнего поля, или энергия кулоновского притяжения, Дж; $k \cdot T$ – тепловая энергия электрона, Дж.

Объединив формулу Онзагера и уравнение разложения ЭНМ при механическом воздействии, предложенной в институте Химической физики, было предложено уравнение, описывающее скорость разложения в электрическом поле [5].

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c \left[\exp\left(-\frac{2 \cdot q}{r}\right) \right] \cdot (1 + 4 \cdot \beta \cdot q + 4 \cdot \beta^2 \cdot q(q-r)) \quad (4)$$

Как видно, уравнение скорости разложения имеет два члена, первый член описывает традиционную аррениусовскую кинетику, зависящую от энергии активации, а второй член описывает вклад электрического поля на скорость разложения. Поделив уравнение скорости реакции в электрическом поле на уравнение скорости реакции без электрического поля, получаем уравнение относительной скорости реакции, которая равна второму члену предложенного уравнения. Относительная скорость реакции показывает во сколько раз скорость разложения в электрическом поле, выше скорости разложения без поля. По сути, относительная скорость реакции показывает во сколько раз увеличивается вероятность подавления рекомбинации ионов в электрическом поле определенной напряженности [6].

$$n = \frac{\varphi(E)}{\varphi(0)} = 1 + 4 \cdot \beta \cdot q + 4 \cdot \beta^2 \cdot q(q-1) \quad (5)$$

Увеличение скорости реакции разложения вторичных ЭНМ при воздействии электрического поля генерируемого ПЭ позволяет объяснить механизм уменьшения периода индукции сенсibilизированных ЭНМ.

Из приведенного выше следует, что под воздействием электрического поля на ЭНМ, повышается скорость разложения, приводящая к

снижению порогового импульса для инициирования реакции.

Таким образом, выявлено, что ряд работ как американских ученых так и отечественных свидетельствует о том, что разложение вторичных ЭНМ инициируется и ускоряются при наличии ионов и радикалов, которые образуются в результате деформации и разрушения кристаллов ЭНМ. В то же время данный подход не противоречит классическим «горячечеточным» теориям разработанным еще Бертло и развитым далее Болховитиновым, Зельдовичем, так как реакция разложения всегда начинается на дефектах кристаллической структуры как в электрическом поле, так и без него. Разница заключается лишь в том что эл поле снижает вероятность прекращения реакций зарождающихся на дефекта. и таким образом эксперименты не отвергают старую теорию и в то же время ее дополняют.

Литература

1. Бадретдинова, Л.Х. Квантово-химические модели прогнозирования чувствительности к удару полинитросоединений / Л.Х. Бадретдинова, А.Н. Анисимов, Д.А. Хадиева, В.Я. Базотов // Вестник КГТУ – Казань, 2014. - Т.17, №7, С. 26-27.
2. Бадретдинова, Л.Х. Прогноз параметров чувствительности энергонасыщенных веществ с использованием кластерных моделей / Л.Х. Бадретдинова, А.Н. Анисимов, Д.А. Хадиева, В.Я. Базотов // Вестник КГТУ – Казань, 2014. - Т.17, №8, С. 25-27.
3. Андреев К.К. Теория взрывчатых веществ / К.К. Андреев, А.Ф. Беляев.-М.: Оборонгиз, 1960. – 596 с.
4. Афанасьев Г.Т. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом / Г.Т. Афанасьев, В.К. Боболев. -М.: Наука, 1968. – 223 с.
5. Патент 2067970 Российская Федерация, МПК С 06 В 45/02. Сенсibiliзирующая добавка к взрывчатым составам, опубл. 20.10.1996.
6. Вахидов Р.М Влияние электрического поля на процессы разложения ЭНМ / Вахидов Р.М., Исхаков Т.Н., Базотов В.Я., Кузнецов Е.П., Куражов А.С. // Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Современные проблемы технической химии». - Казань, КГТУ. – 2004.- С. 447-452.
7. Болховитинов Л.Г. Журнал физической химии, Т. 34, 1960, С. 476.
8. Боудэн Ф. П., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
9. Манелис Г.Б. Некоторые особенности механизма реакции в твёрдой фазе / Г.Б. Манелис // Проблемы кинетики элементарных химических реакций. – М.: Наука, 1973. – С. 93-106.
10. Уокер Ф. Сравнение классической и современной теорий детонации // Химическая физика.- 1995. Т. 14, №12. - С. 46 – 64.
11. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. Т.2. Пер. с англ. – М.: Мир, 1995. – 462 с.

© Л. Х. Бадретдинова – канд. техн. наук, асс. кафедры ТТХВ, salamandra_1985@mail.ru; Р. М. Вахидов – канд. техн. наук, доцент той же кафедры, wachidow@mail.ru.

© L. Kh. Badretdinova – PhD., Ass. of department of Technology of Solid Chemical Substances KNRTU, salamandra_1985@mail.ru; R. M. Vakhidov – PhD, Associate Professors of the same department, wachidow@mail.ru.