

УДК 544.032.4 +546.171.8

**УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ РЕЖИМОВ ЦЕПНОГО
И ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**
А. В. Каленский, М. В. Ананьева, Е. А. Гришаева, А. А. Звекон, В. Г. Кригер

**CONDITIONS OF REALIZATION OF CHAIN AND THERMAL MECHANISMS
OF ENERGETIC MATERIALS EXPLOSION**

A. V. Kalenskiy, M. V. Ananieva, E. A. Grishaeva, A. A. Zvekov, V. G. Kriger

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 11-03-00897).

В работе определены условия реализации режимов цепного, цепно-теплового и теплового взрыва энергетических материалов. Используются анализы зависимостей: 1) скорости разложения от обратной температуры образца с определением эффективной энергии активации процесса; 2) критической плотности энергии инициирования взрывного разложения от длительности импульса. Расчеты проведены для азидов серебра, инициированного импульсным излучением различной длительности. Рассмотрены зависимости критической плотности энергии инициирования от длительности импульса при различных значениях константы рекомбинации. Показано, что проявление цепного или теплового механизма взрыва определяется произведением длительности воздействия и константы скорости рекомбинации носителей цепи.

The paper is devoted to the determining the conditions of realization of the chain, chain-thermal and thermal mechanisms of energetic materials explosion decomposition. The following data were used: 1) the dependence of decomposition rate on the inverse temperature of the sample with the definition of the effective activation energy of the process; 2) the dependence of the critical energy density of the explosive decomposition initiation on the pulse duration. The calculations were made for silver azide initiated by pulse radiation of different duration. The dependencies of the critical energy density on the pulse duration for the different values of recombination constants were examined. The research showed that the realization of either chain or thermal mechanism is defined by producing the exposure duration and the rate of recombination constant.

Ключевые слова: химическая кинетика, многостадийные реакции, инициирование взрывчатых веществ.

Keywords: chemical kinetics, multi-stage reaction, initiating explosives.

Введение

Существуют два основных подхода к описанию процесса взрывного разложения энергетических материалов: с позиции моделей теплового и цепного взрывов. В рамках первого предполагается разложение вещества по одностадийной реакции, константа скорости которой имеет аррениусовскую температурную зависимость. При этом считается, что предэкспоненциальный множитель и энергия активации не зависят от температуры [1; 2]. Дальнейшее развитие теории взрывного разложения происходило в направлении перехода к моделям очагового инициирования [3; 4; 5]. Основными доводами в пользу тепловой концепции являются: аррениусовская температурная зависимость индукционного периода при инициировании нагреванием и сильная температурная зависимость критических параметров излучения при зажигании ультрафиолетовым излучением [1; 2].

В рамках модели цепного взрыва самоускоряющееся разложение связано с размножением электронных и ионных дефектов решетки [6; 7; 8]. С позиций теории цепного взрыва был объяснен ряд закономерностей взрывного разложения кристаллов азидов серебра (АС) импульсом неодимового лазера [7; 8; 9]. Основным недостатком цепных моделей взрывного разложения является пренебрежение изменением температуры в ходе реакции.

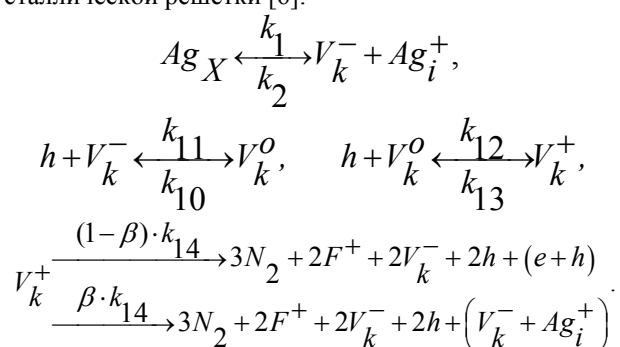
В работах [6; 10] предложены механизмы физико-химических процессов в АС, инициированных ионизирующим излучением и нагреванием. Успешно ин-

терпретированы кинетические зависимости фотопроводимости и термораспада АС [10]. Экспериментально и теоретически показано, что медленное разложение сопровождается ростом концентрации центров рекомбинации электронно-дырочных пар и появлением отрицательной обратной связи в системе.

Существующие модели способны описать наблюдаемые закономерности взрывного разложения лишь в крайних случаях: модель цепной реакции - в пределе инициирования наносекундными импульсами, теплового взрыва - в условиях стационарных воздействий. Поэтому возникает необходимость разработки теоретических подходов определения условий реализации режимов цепного, цепно-теплового и теплового взрыва конденсированных энергетических материалов в рамках моделей, учитывающих изменение температуры вещества, размножение реагентов в результате химической реакции, ингибирование процесса продуктами реакции. Такой подход показал исключительную эффективность при исследовании цепно-тепловых реакций в газовой фазе [11]. Исследования таких процессов в конденсированном состоянии рационально начинать с наиболее изученной системы - образцов азидов серебра. Целью работы является формулировка методики и определение условий реализации режимов цепного, цепно-теплового и теплового взрыва в конденсированных энергетических материалах.

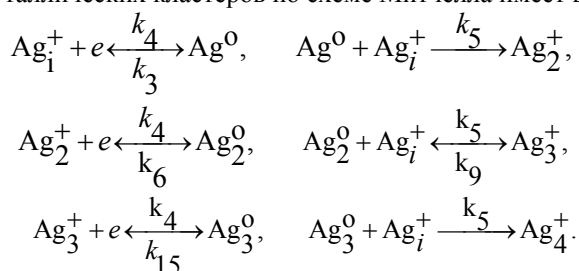
Кинетическая модель цепно-теплового взрыва

В работах [12; 13; 14; 15] сформулирована модель цепно-теплового взрыва АС, которая объединяет механизмы твердофазной цепной реакции, роста центров рекомбинации и учитывает изменения температуры в ходе взрывного разложения. Стадиями зарождения и развития цепи являются образование Френкелевских дефектов и электронно-дырочных пар за счет термической генерации, энергии внешнего излучения и химической реакции. Первой стадией разложения анионной подрешетки является последовательная локализация двух дырок (N_3) на катионной вакансии, с образованием комплекса N_6 и его последующим распадом до молекулярного азота и выделением значительной энергии. Для реализации режима разветвленной цепной реакции необходима генерация не только электронных, но и ионных дефектов кристаллической решетки [6]:

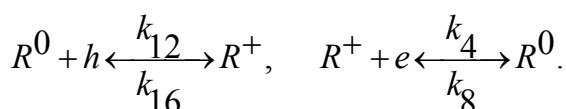
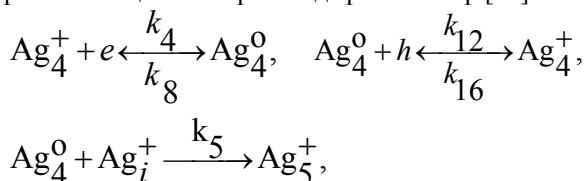


Значения констант модели при 300 К составляют: $k_1 = 3,11 \cdot 10^{18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $k_2 = 2,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $k_{10} = 1,48 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$; $k_{11} = 1,95 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $k_{12} = 8,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $k_{13} = 1,52 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$; $k_{14} = 2,75 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ [13, 14]. Параметр β – вероятность генерации пары дефектов по Френкелю в акте ветвления цепи – 0,15 [8; 14].

Разработанная в работах [9; 10] модель роста металлческих кластеров по схеме Митчелла имеет вид:



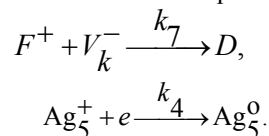
Ранее экспериментально и теоретически показано, что центрами обрыва цепи при импульсном инициировании взрывного разложения АС являются центры рекомбинации электронно-дырочных пар [16]:



Из сравнения с экспериментом оценены константы скоростей электронных и ионных стадий при ком-

натной температуре: $k_3 = 3,27 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$; $k_4 = 9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $k_5 = 1,55 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $k_6 = 14,55 \text{ с}^{-1}$; $k_8 = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_9 = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$; $k_{15} = 7 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$; $k_{16} = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [6 – 10, 13 – 16]. Значения концентраций биографических центров рекомбинации оценены в работе [16].

Продуктами реакции разложения в анионной подрешетке являются молекулярный азот и дивакансии, катионной – пятиатомные кластеры серебра:



Соответствующие константы модели при 300 К: $k_7 = 8,1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [12].

Тепловые эффекты и энергии активации стадий реакции оценены в [13 – 15]. Уравнение для расчета текущей температуры учитывало все химические процессы и теплоотвод в Ньютоновской форме.

Методика определения условий реализации цепного, цепно-теплового и теплового взрыва

Рассмотренная модель допускает преимущественную реализацию как цепного, так и теплового механизма положительной обратной связи, которые могут привести к взрывному разложению. Первый подход основан на сопоставлении скорости реакции разложения и текущей температуры образца. Температурная зависимость скорости простой реакции описывается уравнением Аррениуса. Данное уравнение можно применить к полученным экспериментальным или расчетным данным и оценить эффективную энергию активации процесса. Предположим, что реакция развивается преимущественно по цепному механизму. Тогда быстрый рост скорости разложения будет сопровождаться увеличением концентрации носителей цепи без ощутимого роста температуры. Соответственно, величина эффективной энергии активации будет очень большой. В противоположном случае теплового взрыва эффективная энергия активации будет не столь велика, и ее значение будет приблизительно соответствовать энергии активации стационарного разложения, если смены лимитирующей стадии не происходит. Вместе с тем качественный вид температурной зависимости скорости реакции будет связан с механизмом самоускорения разложения, и по его характерным особенностям станет возможным выделять условия реализации цепного, цепно-теплового и теплового взрыва.

Второй подход основывается на сопоставлении скорости образования носителей цепи во время действия внешнего излучения и их гибели при рекомбинации. Цепной механизм взрыва характеризуется значительным отклонением от равновесия между электронной и ионной подсистемами. Поэтому он должен преобладать в случае быстрого образования носителей цепи и медленной рекомбинации.

Инициирование реакции излучением

В рамках модели проведены расчеты кинетики реакции взрывного разложения при инициировании излучением. Получены зависимости концентрации носителей цепи, дефектов кристаллической решетки,

продуктов и скорости реакции разложения от времени в условиях инициирования импульсом длительностью 20 нс. Зависимости концентрации большинства промежуточных продуктов и скорости реакции от времени имеют вид кривой с максимумом, наблюдающимся после индукционного периода длительностью до 25 мкс в зависимости от степени превышения порога при отсчете времени от начала импульса. В течение

индукционного периода реакция преимущественно развивается по цепному механизму, при этом концентрации носителей цепи и ионных дефектов медленно увеличиваются. После этого наблюдается резкий синхронный рост температуры и концентраций реагентов, свидетельствующий о переходе к тепловому механизму самоускорения реакции.

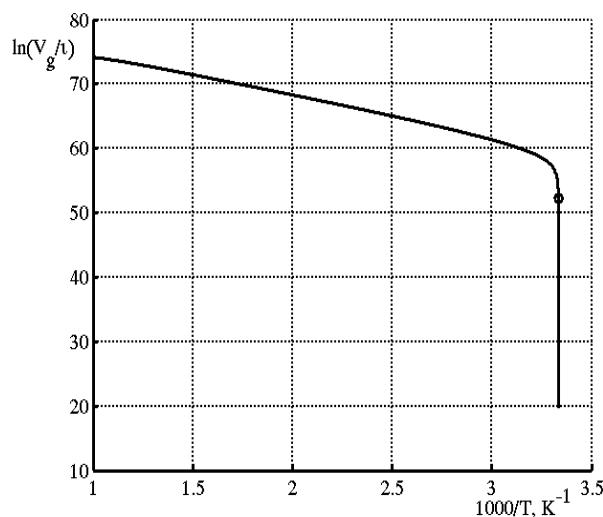


Рис. 1. Рассчитанная зависимость скорости реакции взрывного разложения азида серебра от обратной температуры при иницировании импульсом ионизирующего длительностью 20 нс

Полученная зависимость скорости реакции разложения (деленной на долю невозбужденных узлов решетки $-i$) от обратной температуры, приведенная на рис. 1, доказывает смену цепного механизма самоускорения на тепловой. На начальном участке, соответствующем импульсному воздействию, происходит резкий рост скорости разложения при почти неизменной температуре. Эффективная энергия активации, составляющая на 1-м участке 82900 эВ, отражает быстрое ускорение реакции при почти неизменной температуре за счет увеличения концентрации реагентов, генерируемых импульсом. Следующий нелинейный участок зависимости продолжается практически до конца индукционного периода, при этом температура поднимается на 10 – 30 К. После этого наблюдается прямолинейный участок, отражающий переход к тепловому взрыву. Эффективная энергия активации уменьшается до 0,577 эВ и не совпадает ни с одной из энергий активаций элементарных стадий.

Наличие первого участка определяется характерным временем трансформации энергии импульса в

тепло (t). Если поглощенная энергетическими материалами энергия в основном тратится на генерацию электронно-дырочных пар (примесное поглощение), то $t \sim 10^{-6}$ с [16]. При длительности импульса 10^{-8} с обязательно будет наблюдаться кинетический участок с аномально высокой эффективной энергией активации, который невозможно интерпретировать в рамках модели теплового взрыва.

В тех случаях, когда длительность импульса и время диссипации энергии в тепло сопоставимы, необходимо исследовать такие процессы в рамках моделей цепно-теплового или теплового взрыва с изменяющимися в ходе процесса эффективными энергиями активации. Подобная ситуация возникает, если поглощение импульсного излучения преимущественно осуществляется на металлических центрах [17 – 19]; значительно увеличена константа скорости рекомбинации электронно-дырочных пар (например, в микрокристаллах за счет поверхностной рекомбинации); длина волны попадает в область собственного поглощения [20].

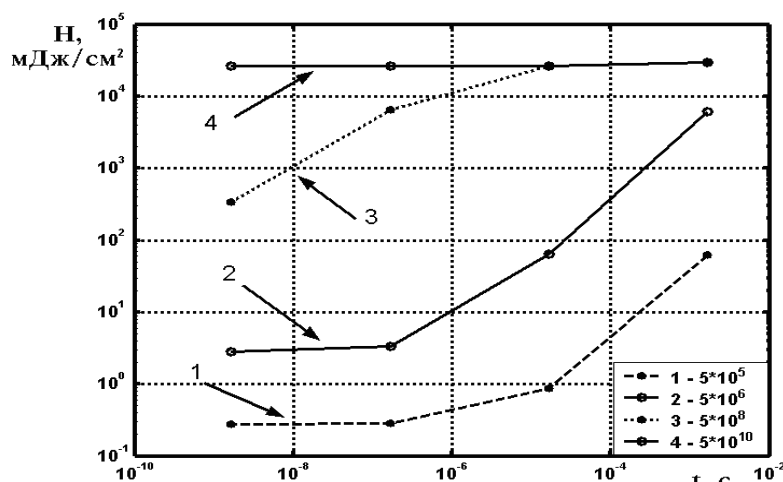


Рис. 2. Рассчитанные зависимости критической плотности энергии иницирования взрывного разложения АС от длительности импульса при различных значениях константы рекомбинации (указаны в легенде)

Для определения условий, в которых разложение развивается преимущественно по цепному, либо по тепловому механизму, были рассчитаны зависимости критической плотности энергии от длительности импульса при различных значениях константы рекомбинации (рис. 2). Зависимости 1 и 2 соответствуют условиям низких и типичных для монокристаллов АС значениям константы рекомбинации. В этом случае реакция развивается преимущественно по цепному механизму. На начальном участке, когда константа рекомбинации много меньше обратной длительности импульса, критерием иницирования является плотность энергии, которая линейно зависит от константы рекомбинации. При увеличении длительности импульса критерием становится плотность мощности излучения. На зависимости 3 наблюдается переход от цепного механизма иницирования при малой длительности импульса к тепловому при большой длительности. В случае зависимости 4 значение константы рекомбинации столь велико, что все носители цепи, генерирующиеся цепной реакцией гибнут. Соответственно в этой области процесс развивается по тепловому механизму и порог иницирования определяется соотношением скоростей генерации тепла в химической реакции и теплоотвода. Следовательно, проявление цепного или теплового взрыва определяется произведением длительности воздействия и константы скорости рекомбинации носителей цепи. Таким образом, при иницировании взрывного разложения излучением в зависимости от константы скорости рекомбинации электронно-дырочных пар, длительности импульса могут реализоваться цепной, тепловой, и цепно-тепловой взрывы. На поздних стадиях, когда происходит значительный нагрев, может происходить переход к сугубо тепловому взрыву из-за характерной для него более сильной температурной зависимости скорости разложения.

Моделирование термического иницирования взрыва

Рассмотрим процесс иницирования реакции взрывного разложения нагреванием. Для моделирования нагревания предполагалось, что образец, изначально имеющий комнатную температуру, вводится в тепловой контакт с термостатом заданной температуры. В расчетах задавалось значение эффективной константы скорости теплообмена, равное 0.005 c^{-1} [15].

Для оценки роли теплового механизма самоускорения рассчитаны зависимости логарифма скорости реакции от обратной текущей температуры образца при различных температурах термостата, приведенные на рис. 3. Согласно полученным данным, после достижения определенной температуры все кривые сливаются в одну, тогда как между ними есть явные различия при малых температурах. Увеличение температуры термостата приводит к образованию небольшого локального максимума на температурной зависимости. Наклон зависимости на первом участке уменьшается при росте температуры термостата.

В рамках модели рост температуры за счет теплообмена с термостатом приводит к увеличению концентрации вакансий катиона так, что в определенный момент она начинает превосходить критическое значение, при котором собственно-дефектная цепная реакция переходит в самоускоряющийся режим. При дальнейшем повышении температуры концентрация вакансий становится еще больше и может выделиться цепной процесс, характеризующийся неаррениусовской температурной зависимостью, которая наблюдается при больших величинах температуры термостата. В этом случае происходит быстрый нагрев, разложение в катионной подрешетке начинает сильно отставать от разложения в анионной подрешетке. По мере роста температуры образца более сильная температурная зависимость роста металла приводит к быстрому образованию центров рекомбинации, которое останавливает цепную реакцию. Эти процессы приводят к формированию локального максимума на температурной зависимости скорости газовой выделения и смене эффективной энергии активации.

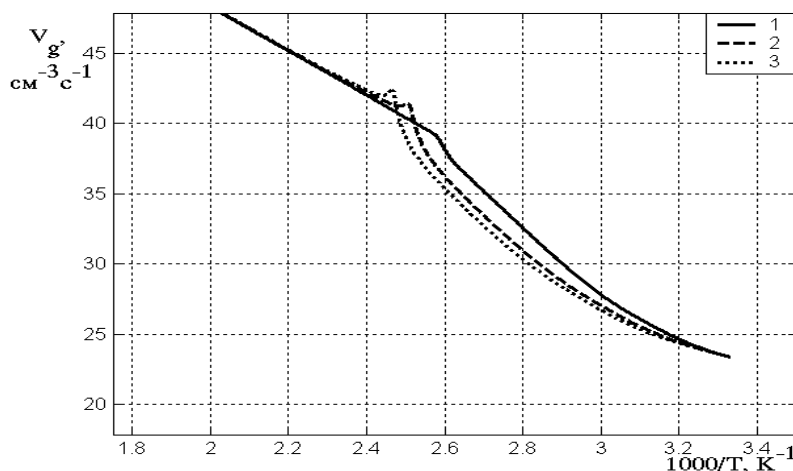


Рис. 3. Зависимость скорости реакции взрывного разложения азида серебра от обратной температуры при термическом воздействии и изменении начальной температуры, где 1 – 500 К, 2 – 1000 К, 3 – 1500 К

Заключение

В работе предложены критерии идентификации механизма взрыва. Первый из них использует зависимость скорости реакции разложения от текущей температуры образца, Второй основан на сопоставлении длительности воздействия и скорости рекомбинации носителей цепи. Критерии апробированы на модели цепно-теплого взрыва азиды серебра. Определены области, в которых разложение развивается преимущественно по цепному механизму, либо по тепловому механизму.

Показано, что цепной характер взрыва, инициированного излучением, может наблюдаться на начальных стадиях при коротких длительностях импульса и при

относительно малых значениях константы рекомбинации. Тепловой взрыв может наблюдаться при стационарных воздействиях и при больших значениях константы рекомбинации. В промежуточной области возможны гибридные режимы цепно-теплого взрыва. На более поздних стадиях происходит переход к тепловому механизму из-за более сильной температурной зависимости скорости разложения в случае теплового механизма.

При инициировании взрыва нагреванием цепно-тепловой механизм возможен в случае высокой температуры термостата, то есть при большой скорости нагрева. Затем по мере роста температуры происходит переход к сугубо тепловому механизму взрыва.

Литература

1. Fair, H. D. Energetic Materials. vol. 1. Physics and chemistry of the inorganic azides / H. D. Fair, R. F. Walker. – New York; London: Plenum Press. – 1977. – 382 p.
2. Боуден, Ф. Быстрые реакции в твердых веществах / Ф. Боуден, А. Иоффе. – М.: Мир. – 1962. – С. 247.
3. Гусаченко, Л. К. Зажигание и гашение гомогенных энергетических материалов световым импульсом / Л. К. Гусаченко, В. Е. Зарко, А. Д. Рычков // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 28. – № 1. – С. 80 – 88.
4. Чумаков, Ю. А. Иницирование реакции в окрестности одиночной частицы, нагреваемой СВЧ излучением / Ю. А. Чумаков, А. Г. Князева // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 28. – № 2. – С. 24 – 30.
5. Буркина, Р. С. Иницирование реакционно-способного вещества потоком излучения при поглощении его неоднородностями вещества / Р. С. Буркина, Е. Ю. Морозова, В. П. Ципилев // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47. – № 5. – С. 95 – 105.
6. Каленский, А. В. Собственно-дефектная модель разложения азидов тяжелых металлов / А. В. Каленский, В. Г. Кригер, В. В. Вельк // Известия вузов. Физика - 2000. – Т. 43. - № 11. - С. 118 – 123.
7. Определение ширины фронта волны реакции взрывного разложения азиды серебра / В. Г. Кригер [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 129 – 136.
8. Кригер, В. Г. Релаксация электронно-возбужденных продуктов твердофазной реакции в кристаллической решетке / В. Г. Кригер, А. В. Каленский, А. А. Звекон // Химическая физика. – 2012. – Т. 31. – № 1. – С. 18 – 22.
9. Transition from slow Decomposition Process into the Self-Accelerated Mode in Energetic materials / A. V. Kalenskii [et al.] // Известия вузов. Физика. – 2012. - Т. 55. - № 11/3. – С. 50 – 54.
10. Кинетические закономерности фотопроводимости азиды серебра в режиме освещения с темновой паузой / В. Г. Кригер [и др.] // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2004. – № 1. – С. 169 – 172.
11. Азатян, В. В. Особенности ингибирования горения смесей пропана и водорода с воздухом трифторметаном и пентафторэтаном / В. В. Азатян, М. С. Панкратов, Г. Р. Сайкова // Химическая физика. – 2013. – Т. 32. – № 4. – С. 60.

12. Неизотермическая модель разветвленной цепной реакции взрывного разложения энергетических материалов / Е. А. Гришаева [и др.] // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2013. – Т. 10. – № 1. – С. 44 – 49.
13. Comparative Analysis of Energetic Materials Explosion Chain and Thermal Mechanisms / M. V. Ananyeva [et al.] // *Известия вузов. Физика*. – 2012. – Т. 55. – № 11/3. – С. 13 – 17.
14. Гришаева, Е. А. Оценка скорости генерация френкелевских пар при взрывном разложении / Е. А. Гришаева // *International scientific periodical «Modern fundamental and applied researches»*. – 2013. – № 1 (8). – Т. 1. – С. 94 – 98.
15. Гришаева, Е. А. Оценка констант скоростей элементарных стадий механизма радиационно-термического разложения энергетических материалов / Е. А. Гришаева // *Международное научное издание «Современные фундаментальные и прикладные исследования»*. – Кисловодск: Магистр, 2012. – № 2(5). – С. 119 – 124.
16. Кригер, В. Г. Единый механизм фото- и радиационно-стимулированного разложения азидов тяжелых металлов / В. Г. Кригер, А. В. Каленский, Ю. А. Захаров // *Материаловедение*. – 2005. – № 7. – С. 10 – 15.
17. The Microcenter Heat Explosion Model Modernization / A. V. Kalenskii [et al.] // *Известия вузов. Физика*. – 2012. – Т. 55. – № 11/3. – С. 62 – 66.
18. Влияние эффективности поглощения лазерного излучения на температуру разогрева включения в прозрачных средах / В. Г. Кригер [и др.] // *Физика горения и взрыва*. – 2012. – Т. 48. – № 6. – С. 54 – 58.
19. Светочувствительный материал на основе смеси тэна и наночастиц алюминия / Б. П. Адиев [и др.] // *Физика горения и взрыва*. – 2012. – Т. 48. – № 3. – С. 127 – 132.
20. Кригер, В. Г. Пороговая энергия инициирования азида серебра эксимерным лазером / В. Г. Кригер, А. В. Каленский, В. В. Коньков // *Материаловедение*. – 2003. – № 7. – С. 2 – 8.

Информация об авторах:

Каленский Александр Васильевич – профессор кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842)315718, kriger@kemsu.ru

Alexander V. Kalenskii – Professor at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Ананьева Марина Владимировна – научный сотрудник кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842)-58-28-39, kriger@kemsu.ru.

Marina V. Ananieva – Researcher at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Гришаева Елена Александровна – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842)582839, kriger@kemsu.ru.

Elena A. Grishaeva – post-graduate student at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Звеков Александр Андреевич – научный сотрудник кафедры химии твердого тела КемГУ, Институт Углекислотной химии и Химического Материаловедения СО РАН, 8(3842)582839, kriger@kemsu.ru.

Alexander A. Zvekov – researcher at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University; Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Кригер Вадим Германович – профессор кафедры химии твердого тела КемГУ, 8(3842)582839, kriger@kemsu.ru.

Vadim G. Kriger – Professor at the Department at the Department of Solid State Chemistry, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 15.08.2013 г.