

Р.М. АБРАМЯН

ОБ ОЦЕНКЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ α – И β – МОДИФИКАЦИЙ ОКТОГЕНА К МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

Сопоставлены чувствительности к механическим воздействиям наиболее изученных модификаций октогена. Принимается, что при достаточно мощных механических воздействиях взрывной процесс распространяется размножением "горячих точек" электрическими и упругими импульсами. С помощью цепной теории показано, что чувствительность α – модификации октогена в несколько раз превышает чувствительность β – формы.

Ключевые слова: полиморфизм, взрывчатые вещества, чувствительность, октоген, цепная теория.

Практика обращения с взрывчатыми веществами (ВВ) показала, что все они характеризуются различной степенью взрывоопасности. С одними из них, например тротилом или нитроамином, допустима сравнительно невысокая степень предосторожности в обращении, тогда как с другими, например азидом свинца или гремучей ртутью, малейшая неосторожность способна привести к взрыву [1-4]. Несмотря на огромное количество экспериментов, посвященных изучению возбуждения и развития взрыва [5-9], вопросы, касающиеся механизма явлений, остаются пока нерешенными. Различие ВВ по чувствительности к механическим воздействиям определяется не только разнообразием физико-химических свойств неодинаковых по своей структуре веществ, но и способом приложения механической нагрузки, а также условиями размещения ВВ в системе контактирующих с ним тел. Вопросы безопасности ВВ при переработке и хранении имеют, кроме прикладного, также и теоретическое значение. Чувствительность ВВ к механическим воздействиям является важным параметром для определения устойчивости ВВ при различных факторах внешнего воздействия. В теоретических работах по инициированию и развитию взрыва в конденсированных системах твердое тело рассматривается как однородный континуум, а распространение химического превращения – как изотропный процесс [6-8,13]. Однако многие экспериментальные данные указывают на неоднородное распространение химической реакции в твердом теле и на наличие локальных точек разогрева (т.н. "горячих точек"), где реакция развивается в первую очередь [1-4,9-11].

В данной работе сделана попытка учета индивидуальных свойств разных кристаллических модификаций ВВ. Попытки связать чувствительность вторичных ВВ с их структурой делались неоднократно [5,9,19]. В этом отношении удобнее сравнивать полиморфные формы

октогена, которые отличаются по чувствительности [9,19]. Как уже было отмечено, октоген - молекулярный кристалл [20], причем α - и β - модификации сильно отличаются по электрическим свойствам. В частности, β - модификация не проявляет ни пиро-, ни пьезоэлектрических свойств, тогда как α - модификация - достаточно сильный пьезо- и пироэлектрик.

В [5] возникновение "горячих точек" объясняется тем, что многие конденсированные ВВ являются сильными пьезоэлектриками. Проведен эксперимент на монокристаллах октогена β - и δ - форм, причем β -фаза разрушилась прежде, чем успела показать пьезоэлектрический эффект, тогда как δ -фаза показала линейную зависимость между статической нагрузкой и возбужденным полем. Для кристаллов с площадью $0,42 \text{ см}^2$ нагрузка в 400 г возбуждала электрическое поле 10 В/см . Авторы полагают, что в случае линейной связи между напряженностью электрического поля и механической нагрузкой при давлении 500 кбар может возникнуть электрическое поле порядка 10^7 В/см , что вполне достаточно для пробоя диэлектрика и, таким образом, возникновения "горячих точек". Считая основные предположения авторов интересными, нужно отметить, что проведенное исследование является неполным. Бриджмен изучил влияние механических напряжений на одиннадцати твердых ВВ до 100 кбар [21] и на основании своих опытов показал, что достигнутые им значения напряжений не могут произвести детонацию. В [2] было предложено рассматривать вероятность взрыва при ударе как произведение вероятностей возбуждения очага и распространения взрывного превращения от очага. Таким образом, можно предположить, что взрывной процесс определяется двумя вероятностями: возбуждения "горячих точек" и цепного размножения этих точек, т. е. самоускорением реакции. В [16] отмечается внешняя аналогия нарастания механических напряжений в твердом теле при взрыве заряда ВВ и электрическом пробое. В том и в другом случаях имеется импульс давления, возникающий внутри тела и создающий разрывающие напряжения, хрупкую и пластическую деформации. Однако наличие в конденсированных ВВ высоких электрических потенциалов при их ударном нагружении [14] говорит о прямой связи электрического микропробоя и следующего за этим взрывного процесса. Следует отметить, что на чувствительность ВВ могут повлиять и случайные блуждающие поля, которые могут усиливаться при обработке или транспортировке изделия. Известно также, что при ударном нагружении почти во всех конденсированных веществах появляется статическое электричество [11], что объясняется пластической деформацией и движением заряженных дислокаций. В [12] говорится о роли флуктуаций при цепных химических реакциях. Такие флуктуации электрического поля при ударном нагружении ВВ могут в определенных местах привести к пробоям и образованию тех областей, где ВВ полностью разложено. Это и есть т.н. "горячие точки". Вследствие вышесказанного, в зависимости от определенных условий, "горячие точки" могут размножаться, причем процесс будет носить цепной характер. Таким

образом, развитие цепного процесса зависит от начального количества "горячих точек". Опыты с кристаллами азид свинца, которые взорвались при их росте, можно объяснить возникновением упругих деформаций и появлением некомпенсированных электрических зарядов. Число начальных "горячих точек" можно определить, приравнявая энергии пробоя и механического воздействия:

$$A = N\varepsilon\varepsilon_0 E^2 V_0 / 2 ,$$

где V_0 - объем "горячей точки"; N - их число.

Как уже отмечалось, дальнейшее развитие процесса зависит от начальной концентрации областей пробоя и их взаимодействия, которое может осуществляться через упругие (фононы) и электромагнитные (фотоны) волны. Рассмотрим опыт по определению чувствительности ВВ методом копра [3,4]. Число активных центров в образце ВВ определяется из условия

$$N = 2mgh / \varepsilon\varepsilon_0 E^2 V_0 .$$

Обозначив начальный объем ВВ через V , получим

$$n_0 = N / V = 2mgh / \varepsilon\varepsilon_0 E^2 V V_0 ,$$

где h – высота падения груза ; m – масса груза.

При электрическом пробое твердого диэлектрика в узком канале выделяется энергия Джоуля. При этом наблюдается внешняя аналогия нарастания механических напряжений в кристаллах при взрыве и электрическом пробое. И в том, и в другом случаях имеется импульс давления, возникающий внутри конденсированного тела и создающий разрывающие напряжения и (или) хрупкую и пластическую деформации отдельных участков. Из пяти известных механизмов электрического пробоя выделим разрыв кристаллической решетки электрическим полем при очень коротких электрических импульсах [16]. Согласно гипотезе об ударной ионизации электронами, рассматриваются процессы накопления электронами энергии и передачи этой энергии решетке. Для электрической прочности в [16] приведена формула

$$E = \sqrt{\alpha m u / e^2 \tau} ,$$

где α – коэффициент; e и m - заряд и масса электрона; τ - время свободного пробега электрона ; u – внутренняя энергия решетки.

В этой связи можно отметить, что согласно результатам расчетов методом атом-атомных потенциалов, энергия решетки β - модификации октогена примерно в два раза больше энергии α - модификации [9]. Таким образом, с увеличением энергии решетки растет и электрическая прочность диэлектрика. В результате старения образцов происходит понижение электрической прочности на 5-12 % относительно новых образцов, чем и объясняется увеличение чувствительности ВВ при их долгом хранении при относительно невысоких температурах.

Электрическая нагрузка вызывает механические напряжения в диэлектрике, которые снижают величину разрушающих механических усилий. В деформированном диэлектрике пробой протекает иным

образом. В [18] высказалось предположение, что механическая нагрузка на диэлектрик является дополнением к электрической нагрузке, которая вызывает его разрушение при меньшей напряженности электрического поля. В [17] рассмотрено влияние напряжений и деформаций сжатия на пробой твердых диэлектриков. При этом установлено, что в пределах напряжений сжатия, далеких от разрушающих, электрическая прочность растет за счет уплотнения структуры. При напряжениях сжатия, вызывающих нарушения сплошности образца в пробиваемом объеме, электрическая прочность диэлектрика понижается с возрастанием нагрузки. Следует отметить, что в твердых диэлектриках на фронте ударной волны сжатия, появляющейся при взрыве ВВ, наблюдается возникновение высокой электропроводности [18], что обусловлено дефектами структуры. Вопросы взаимодействия ускоренного электрона с микродефектами и дислокациями в теории ударной ионизации не разработаны.

Рассмотрим реакцию, классическое уравнение которой согласно Семенову [15] имеет вид

$$dn / dt = \omega_0 + \gamma n .$$

В цепной теории разложения ВВ наличие микродефектов в образце приводит к появлению члена, пропорционального квадрату концентрации активных центров. Следовательно, исходное уравнение для цепного разложения имеет вид

$$dn / dt = \omega_0 + \gamma n + \alpha n^2 , \quad (1)$$

где ω_0 - скорость появления активных центров (химического распада), не обусловленная механическим ударом; t - время; n - концентрация активных центров; γ - разность между коэффициентами размножения и уничтожения активных центров.

В начальный момент ($t=0$) существует n_0 активных центров в единице объема как следствие механического воздействия. Если начальные механические напряжения и волны способны генерировать новые электрические потенциалы и пробои, т.е. новые "горячие точки", то цепной процесс продолжится до концентрации $n = n_c$, где n_c - критическое значение концентраций "горячих точек", что соответствует разложению всего образца. Интегрируя (1) от n_0 до n_c , получим

$$n = \frac{(n_0 \gamma + 2\omega_0 + n_0 \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0 \alpha}) \cdot e^{t\sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0 \alpha}} - (n_0 \gamma + 2\omega_0 - n_0 \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0 \alpha})}{2n_0 \alpha + \gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0 \alpha} - (2n_0 \alpha + \gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0 \alpha}) \cdot e^{t\sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0 \alpha}}} .$$

В силу полярности молекул α - модификации октогена, при одинаковом внешнем воздействии образуется большее количество начальных n_0 активных центров, чем в β - модификации. Для времени разложения всего образца (взрыва) получим

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0\alpha}} \ln \frac{(2n_0\alpha + \gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0\alpha})(2n_c\alpha + \gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0\alpha})}{(2n_0\alpha + \gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0\alpha})(2n_c\alpha + \gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0\alpha})}$$

Приняв $n_{0\alpha} = 0,2n_c$ для α -модификации октогена и $n_{0\beta} = 0,05n_c$ для β -формы, можем оценить время полного распада всего образца для двух модификаций: $\tau_\beta / \tau_\alpha \cong 5$.

Таким образом, можно утверждать, что чувствительность α -модификации в пять раз больше, чем β -формы.

В заключение отметим, что при очень малом значении ω_0 (процесс хранения ВВ при обычных температурах) скорость самопроизвольного распада мало и быстро возрастает при таких внешних воздействиях, когда в образце концентрация "горячих точек" отлична от нуля:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4(\gamma^2 - 2\omega_0\alpha)(\alpha n_0^2 + n_0\gamma + \omega_0)e^{t\sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0\alpha}}}{\left[2n_0\alpha + \gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0\alpha} - (2n_0\alpha + \gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0\alpha})e^{t\sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0\alpha}} \right]^2}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харитон Ю. Б. Сборник по теории взрывчатых веществ. - М.: Оборонгиз, 1940. - 177 с.
2. Сухих В. А. Вопросы теории взрывчатых веществ. - М.; Л.: АН СССР, 1947. - 176 с.
3. Холево Н. А. Чувствительность взрывчатых веществ к удару. - М.: Наука, 1974. - 180 с.
4. Афанасьев Г. Т., Боболев В. К. Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом. - М.: Наука, 1968. - 174 с.
5. Маусос J. N., Grabenstein D. E. On "hot spots" in high explosives // Science. - 1966. - V.152. - P. 508-509.
6. Боуден Ф., Иоффе А. Возбуждение и развитие взрыва в твердых веществах. - М.: ИЛ, 1962. - 243 с.
7. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. - М.: Оборонгиз, 1960. - 595 с.
8. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И. и др. Математическая теория горения и взрыва. - М.: Наука, 1980. - 405 с.
9. Абрамян Р. М. Влияние внешних факторов равновесия давления и температуры, а также излучения на фазовое состояние некоторых полинитросоединений: Дис. ... к.т.н. - М., 1971. - 250 с.
10. Петров Э. А., Еременко Л. Т. Влияние надмолекулярной структуры бризантных ВВ на их чувствительность // Физика горения и взрыва. - 1991. - Том 27, вып.3. - С. 80-85.
11. Минеев В. Н., Иванов А. Г. ЭДС, возникающая при ударном сжатии вещества // УФН. - 1976. - Т.119, вып. 1. - С. 75-109.
12. Зельдович Я. Б., Михайлов А. С. Флуктуационная кинетика реакций // УФН. - 1987. - Т.153, вып. 3. - С. 469-496.

13. Виллонов В.Н. Теория зажигания конденсированных веществ.– Новосибирск, 1984 . - 189 с.
14. Кук М.А. Наука о промышленных взрывчатых веществах. – М.: Недра, 1980. – 455 с.
15. Семенов Н. Н. Цепные реакции.- М. : Изд. АН СССР, 1986. - 455 с.
16. Воробьев А. А., Воробьев Г. А. Электрический пробой и разрушение твердых диэлектриков. – М.: Высшая школа, 1966. - 224 с.
17. Хайнике Г. Трибохимия .- М.: Мир ,1987. - 582 с.
18. Бриш А.А., Тарасов М.С., Цукерман В.А. Электропроводность диэлектриков в сильных ударных волнах // ЖЭТФ .- 1960 .- Т. 38 , вып.1. – С. 22 – 26.
19. Пивина Т. С., Петров Э. С. и др. Оценка чувствительности взрывчатого вещества к удару на молекулярном уровне // Химическая физика процессов горения и взрыва: Мат. Всесоюзн. симп. по горению и взрыву . - Черноголовка, 1989. - С. 89- 94.
20. McCrone W.C. Crystallographic data, 36 Cyclotetramethylene Tetranitroamiine (HMX) // Anal. Chem. - 1950 .- V. 22 , 1 9 . - P. 1225- 1226.
21. Бриджмен П. В. Новейшие работы в области высоких давлений .- М.: ИЛ, 1948 . - 299 с.

ГИУА. Материал в поступил в редакцию 28.03.1999.

Ռ. Մ. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ

ԱՐՏԱՔԻՆ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ԱԶՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՆԿԱՏԱՄԲ ՕԿՏՕԳԵՆԻ α և β - ՄՈԴԻՖԻԿԱՑԻԱՆԵՐԻ ԶԳԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ԳՆԱՀԱՏՄԱՆ ՇՈՒՐՁ

Համեմատված են օկտոգենի առավել ուսումնասիրված ձևափոխությունների զգայունությունները մեխանիկական ազդեցությունների նկատմամբ: Ընդունվում է, որ բավականաչափ հզոր մեխանիկական ազդեցությունների ժամանակ պայթյունը տարածվում է էլեկտրական և առաձգական դաշտերի շնորհիվ "տաք կետերի" բազմացմամբ : Շրթայական տեսության օգնությամբ ցույց է տրված, որ օկտոգենի α - ձևի զգայունությունը մի քանի անգամ գերազանցում է β - ձևափոխության զգայունությանը:

R.M. ABRAHAMIAN

ON EVALUATION OF SENSIBILITY TO THE MECHANICAL INFLUENCE OF α - AND β - MODIFICATIONS OF HMX (OCTOGEN)

Sensibility to the mechanical influence of the most studied octogen modifications is considered. It is assumed that under sufficient powerful mechanical influences the explosive process is spread by propagation of "hot spots" caused by electrical and elastic pulses. By means of chain theory it is shown that the sensibility of α - modification exceeds β - form for several times.