

УДК 544.454.2:546.171.8

# ЗАВИСИМОСТЬ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ОТ ТОЛЩИНЫ ПЛОСКОГО КРИСТАЛЛА АЗИДА СВИНЦА

А. В. Ханефт

Томский политехнический университет, 634050 Томск, avkhanef@mail.ru  
Кемеровский государственный университет, 650043 Кемерово

Рассчитаны зависимость критической температуры окружающей среды, при которой происходит зажигание  $\alpha$ -азида свинца, и зависимость критической температуры саморазогрева от толщины плоских кристаллов с использованием критерия Семенова и численного решения дифференциального уравнения теплового баланса. Уравнение теплового баланса проанализировано на устойчивость. Получены аналитические выражения для определения критических температур окружающей среды и саморазогрева. Расчеты проведены с параметрами гетерогенной реакции термического разложения азида свинца в режиме сокращающегося объема. Результаты расчетов хорошо согласуются с известными данными экспериментов. Показано, что чем больше энергия активации экзотермической реакции, тем сильнее зависимость критической температуры зажигания  $\alpha$ -азида свинца от толщины плоских кристаллов.

Ключевые слова: азид свинца, тепловой взрыв, размерный эффект, критерий Семенова, уравнение теплового баланса.

DOI 10.15372/FGV20180112

## ВВЕДЕНИЕ

Азиды тяжелых металлов, и в частности азид свинца ( $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ ), относятся к классу широкозонных ионных полупроводников. Оптическая ширина запрещенной зоны азида свинца  $E_g \approx 3.9$  эВ [1]. Реакция термического разложения  $\alpha$ -азида свинца является гетерогенной (см., например, [1–8]). Кинетические кривые газовой выделения при термическом разложении азида свинца в вакууме имеют *S*-образный характер, что соответствует двум пикам скорости разложения. После короткого индукционного периода и периода ускорения термическое разложение  $\alpha$ - $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  описывается уравнением сокращающегося объема [1, 5–7]. Кинетика термического разложения азидов тяжелых металлов по уравнению сокращающегося объема зависит от габитуса кристаллов [9]. Период ускорения обусловлен топохимическим автокатализом реакции разложения металлическими ядрами свинца, образующимися на поверхности твердого тела [3, 10, 11]. В [12] это показано экспериментально методом электронного парамагнитного резонанса на примере термического разложения азида натрия. В работе [8] также наблюдали образование зародышей свинца на поверхности плоских кристаллов азида свинца

и их перекрытие металлической пленкой.

В работах [10, 11, 13–15] определены радиальные и нормальные составляющие скоростей роста плоских зародышей свинца на поверхности кристаллов азида свинца, а также показано, что энергии активации и предэкспоненты скоростей гетерогенной реакции термического разложения на различных кинетических участках связаны между собой подобно тому, как это происходит при «компенсационном эффекте» низкотемпературного разложения перхлората аммония [6]. В работе [16] показано, что экспоненциальный рост скорости термического разложения азида свинца в первом максимуме обусловлен автокатализом дефектами Шоттки, образующимися при термическом разложении.

Азид свинца является одним из основных компонентов боеприпасов и детонаторов. В работе [8] изучался тепловой взрыв тонких плоских квадратных кристаллов  $\alpha$ -азида свинца. Кристаллы помещали в печь на стальной пластинке размерами  $0.2 \times 2 \times 2$  мм. За разложением и иницированием азида свинца наблюдали через окуляр микроскопа, находящегося над поверхностью верхней стенки печи, выполненной из прозрачного материала. Определена экспериментальная зависимость критической температуры горячего воздуха в печи от толщины плоских кристаллов, при которой происхо-

дит тепловой взрыв  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ . В работе [8] приведено также численное решение дифференциального уравнения теплового баланса с гетерогенной реакцией термического разложения азид свинца и теплоотдачей, обусловленной теплопроводностью воздуха. Предэкспонент  $v_s$  и энергия активации  $E$  скорости гетерогенной реакции термического разложения азид свинца взяты из работы [4], где они были определены в интервалах времени  $t \approx 10^{-2} \div 4.0 \cdot 10^{-2}$  с и температуры  $T \approx 475 \div 573$  К:

$$v_s = 7.4 \cdot 10^{30} \exp(-E/RT) [\text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}].$$

где  $E = 123.0 \cdot 10^3$  Дж/моль,  $R = 8.314$  Дж/(К·моль) — газовая постоянная. Оказалось, что результаты расчетов не только качественно, но и количественно не согласуются с экспериментом (см. далее линию 1 на рис. 1). Причин здесь несколько. Во-первых, А. Я. Аппин еще в 1940 г. показал [17], что тепловой взрыв  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  наступает после периода ускорения. Энергия активации времени задержки теплового взрыва азид свинца в [17] близка к энергии активации скорости термического разложения азид свинца на начальном участке кинетической кривой режима сокращающегося объема [11, 15]. Во-вторых, на пределе воспламенения коэффициент теплоотдачи определяется теплопроводностью взрывчатого вещества, а не окружающей среды [18].

В последнее время появился ряд работ по моделированию теплового взрыва азид свинца, например [19]. Однако в этой работе полагалось, что реакция взрывного разложения азид свинца протекает в объеме твердого тела.

В настоящей работе зависимость температуры инициирования теплового взрыва азид свинца от толщины плоских кристаллов объясняется гетерогенной реакцией термического разложения азид свинца, протекающей на начальном кинетическом участке режима сокращающегося объема.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Запишем дифференциальное уравнение теплового баланса для плоского кристалла азид свинца

$$\rho c \frac{dT}{dt} = Q_+ - Q_- \quad (1)$$

с начальным условием

$$T(0) = T_0.$$

Здесь  $Q_+$ ,  $Q_-$  — скорости теплоприхода и теплоотвода, определяемые выражениями

$$Q_+ = qs\rho v_s, \quad (2)$$

$$Q_- = \alpha \frac{S}{V} (T - T_0),$$

где  $T$  — средняя температура кристалла азид свинца,  $T_0$  — температура окружающей среды,  $c$ ,  $\rho$  — теплоемкость и плотность образца,  $S$ ,  $V$  — площадь и объем кристалла,  $q$  — молекулярный тепловой эффект реакции азид свинца,  $s$  — удельная поверхность кристалла,  $v_s$  — скорость гетерогенной реакции термического разложения азид свинца на единицу площади кристалла,  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи.

При записи уравнения теплового баланса (1) пренебрегали изменением размеров кристалла, а также отводом тепла в металлическую пленку, так как ее толщина исходя из оценки, проведенной в [10], порядка 12.8 нм, что намного меньше толщины плоского кристалла  $h$ .

Площадь, объем и удельную поверхность плоского кристалла азид свинца определяли выражениями

$$S = 2(l^2 + 2lh), \quad V = hl^2, \quad s = S/(\rho V), \quad (3)$$

где  $l$  — ширина плоского кристалла, согласно [8]  $l = 170$  мкм. Молекулярный тепловой эффект реакции термического разложения азид свинца находили по формуле

$$q = \rho Q/N_L,$$

где  $Q$  — тепловой эффект экзотермической реакции на единицу массы вещества;  $N_L = \rho N_A/\mu$  — число Лошмидта,  $\mu = 291.23 \times 10^{-3}$  кг/моль — молярная масса азид свинца,  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> — число Авогадро.

Для скорости термического разложения  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  на начальном кинетическом участке режима сокращающегося объема использовали выражение [15]

$$v_s = 3u_n N_L,$$

где  $u_n$  — нормальная составляющая скорости роста плоских зародышей свинца на поверхности азид свинца. С учетом того, что

$$u_n = 5.44 \cdot 10^{11} \exp(-189.9 \cdot 10^3/RT) \text{ [м/с]},$$

получили предэкспонент скорости  $v_s(0) = 1.59 \cdot 10^{38} \text{ с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$  и энергию активации скорости гетерогенной реакции термического разложения  $E = 189.9 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$ .

Коэффициент теплоотдачи на пределе воспламенения определяли по формуле [18]

$$\alpha = \lambda \frac{e\delta^*V}{S(h/2)^2}, \quad (4)$$

где  $\delta^*$  — критический параметр Франк-Каменецкого,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности азид свинца. Для плоского тонкого образца  $\delta^* = 0.88$  [18]. Ввиду того, что  $h \ll l$ , теплоотдачей через боковые грани монокристалла пренебрегали. Кроме того, пренебрегали изменением коэффициента теплоотдачи азид свинца при образовании металлической пленки на его поверхности, так как после периода ускорения толщина пленки порядка 12.8 нм [10], что намного меньше толщины даже самого тонкого кристалла.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Численное решение дифференциального уравнения (1) проводилось с использованием неявной разностной схемы первого порядка точности, так как неявные схемы более устойчивы, чем явные. Аррениусовскую нелинейность линеаризовали на каждом временном шаге при помощи преобразования Франк-Каменецкого:

$$\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \approx \exp\left(-\frac{E}{RT_{i-1}}\right) \exp\left(\frac{E\Delta T_i}{RT_{i-1}^2}\right),$$

где  $T_i, T_{i-1}$  — температуры вычисляемого и предыдущего временных слоев,  $\Delta T_i = T_i - T_{i-1}$ . Шаг по времени  $\tau$  выбирали из условия

$$\Delta T_i = T_i - T_{i-1} \ll 1 \text{ К},$$

и он был равен  $10^{-7}$  с. Это позволило разложить экспоненту в ряд до слагаемых первого порядка малости:

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{E}{RT_{i-1}}\right) \exp\left(\frac{E\Delta T_i}{RT_{i-1}^2}\right) &\approx \\ &\approx \left(1 + \frac{E\Delta T_i}{RT_{i-1}^2} - \frac{E}{RT_{i-1}}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT_{i-1}}\right). \end{aligned}$$

Расчеты проводили при следующих теплофизических параметрах  $\alpha\text{-Pb(N}_3)_2$ :  $\rho = 4.7 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $c = 4.85 \cdot 10^2 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ ,  $Q = 1.65 \text{ МДж/кг}$  [8],  $\lambda = 0.16 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  [20].

Для первоначальной оценки критической температуры окружающей среды  $T_0$  при решении уравнения (1) использовали критерий зажигания Семенова [21]:

$$Q_+ = Q_-, \quad \frac{dQ_+}{dT} = \frac{dQ_-}{dT},$$

из которого следует система алгебраических уравнений для вычисления критической температуры окружающей среды  $T_0$  и средней критической температуры саморазогрева азид свинца  $T_*$  экзотермической реакцией:

$$T_0 = T_* - \frac{RT_*^2}{E}, \quad (5)$$

$$T_* = \frac{E}{R \ln[qs\rho v_s(0)E/\alpha RT_*^2(S/V)]}. \quad (6)$$

Трансцендентное уравнение для температуры  $T_*$  решалось методом итераций. Далее вычислялось значение  $T_0$ .

Результаты решения уравнений (5), (6) при различных толщинах плоского кристалла азид свинца приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, расчет температуры  $T_0$  по критерию Семенова (кривая 2) не только качественно, но и количественно (без всякой подгонки параметров гетерогенной реакции термического разложения) достаточно хорошо согласуется с данными экспериментов [8] по измерению температуры теплового взрыва плоских кристаллов различной толщины. Зависимость 3 средней температуры кристаллов  $T_*$  от их толщины примерно на 20 К проходит выше кривой 2.

При численном решении дифференциального уравнения теплового баланса (1) критическая температура зажигания  $T_0$  определялась таким образом, чтобы при превышении ее примерно на 0.01 К уравнение (1) не имело бы стационарного решения. Расчеты показали, что температура  $T_0$ , определенная из решения дифференциального уравнения теплового баланса с точностью до 0.5 К, согласуется с температурой  $T_0$ , определенной из критерия Семенова.

Расчеты показали, что характерное время прогрева  $t_w$  плоского кристалла азид свинца толщиной  $h = 4 \text{ мкм}$ , определяемое выражением

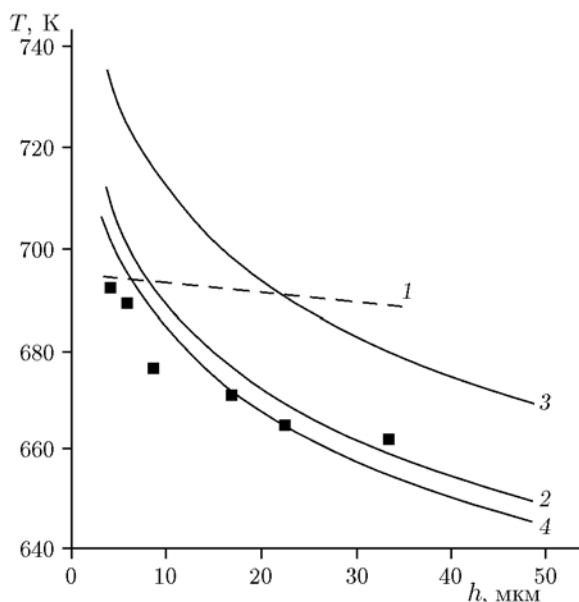


Рис. 1. Зависимость критической температуры теплового взрыва  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  от толщины плоского кристалла:

точки —  $T_0$ , эксперимент [8], линия 1 —  $T_0$ , расчет [8]; кривая 2 —  $T_0$ , расчет по критерию Семенова при  $v_s(0) = 1.59 \cdot 10^{38} \text{ c}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ ; кривая 3 —  $T_*$ , расчет по критерию Семенова при  $v_s(0) = 1.59 \cdot 10^{38} \text{ c}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ ; кривая 4 —  $T_0$ , расчет по уравнению (1) при  $v_s(0) = 2.067 \cdot 10^{38} \text{ c}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$

$$t_w = \frac{c\rho h^2}{\lambda 4},$$

равно  $5.7 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ , а при  $h = 50 \text{ мкм}$   $t_w = 7.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ . Критическое время задержки теплового взрыва  $t_*$ , полученное из решения дифференциального уравнения теплового баланса (1), при  $h = 4 \text{ мкм}$  составило  $2.52 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ , а при  $h = 50 \text{ мкм}$   $t_* = 2.714 \text{ с}$ . Таким образом,  $t_w \ll t_*$  при всех значениях  $h$ . Следовательно, распределение температуры в кристалле к моменту взрыва установится однородным, а определение критической температуры горячего воздуха в печи  $T_0$  будет корректным. Следует отметить, что характерное время прогрева стальной пластины толщиной  $0.2 \text{ мм}$  составляет  $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}$ , что также меньше времени  $t_*$  во всем интервале толщин кристалла.

Некоторое несовпадение результатов расчета с экспериментом может быть обусловлено изменением, во-первых, геометрической площади кристалла. Известно, что кристаллы азидов свинца при термическом разложении покрываются микротрещинами [2], образующимися как вследствие теплового удара, так и из-за разли-

чия молярных объемов частиц свинца и матрицы на границе раздела фаз. Это приводит к увеличению удельной поверхности кристалла. Второй причиной может быть то, что предэкспонент скорости гетерогенной реакции термического разложения азидов свинца в работе [15] определен не совсем точно. В данной работе при пересчете скорости степени разложения азидов свинца  $\Delta\alpha/\Delta t$  в плотность потока молекулярного азота  $v_s$  было сделано допущение, что удельная площадь поверхности микрокристаллов в поликристаллической навеске является идеальной (геометрической). Все это можно учесть формально в увеличении предэкспонента скорости гетерогенной реакции термического разложения азидов свинца. При увеличении предэкспонента в 1.3 раза получаем

$$v_s(0) = 2.067 \cdot 10^{38} \text{ c}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}.$$

На рис. 2 при данном значении  $v_s(0)$  приведены кривые изменения средней температуры  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  во времени в зависимости от начальной температуры окружающей среды  $T_0$  при толщине плоского кристалла  $16.7 \text{ мкм}$ . Как видно из результатов расчета, при  $T_0 = 665$  и  $672.05 \text{ К}$  (кривые 1, 2) устанавливается стационарная температура, а при  $T_0 = 672.062 \text{ К}$  (кривая 3) через  $\approx 0.9 \text{ с}$  начинается взрывное разложение азидов свинца. Аналогичным образом получены критические значения температуры  $T_0$  и для других толщин плоского кристалла  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$ . На рис. 1 изображена кривая 4, полученная из решения уравнения теп-

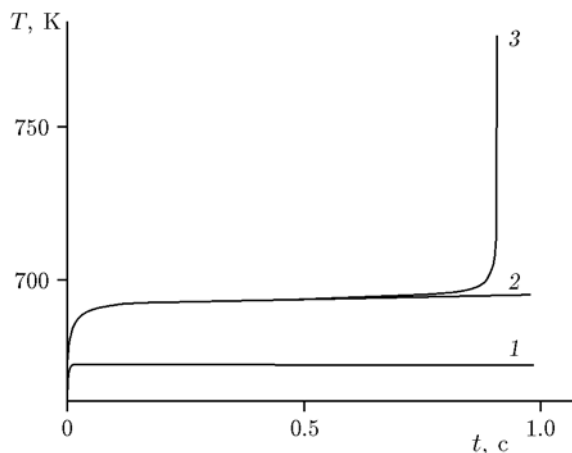


Рис. 2. Зависимость средней температуры образца от времени при толщине плоского кристалла  $16.7 \text{ мкм}$ :

расчет при  $T_0 = 665$  (1),  $672.05$  (2),  $672.062 \text{ К}$  (3)

лового баланса (1) при различных толщинах кристалла. Она еще лучше описывает экспериментальный размерный эффект — зависимость пороговой температуры горячего воздуха  $T_0$  от толщины кристалла азида свинца при его зажигании. Результаты численного решения уравнения (1) также хорошо согласуются с критерием Семенова.

Из численного решения уравнения (1) следует, что малое превышение температуры  $T_0$  приводит к тому, что уравнение (1) не имеет стационарного решения. Исследуем на устойчивость дифференциальное уравнение теплового баланса (1). Пусть температура  $T_{st}$  является стационарным решением уравнения (1), т. е.

$$qs\rho v_s(0) \exp\left(-\frac{E}{RT_{st}}\right) - \alpha \frac{S}{V} (T_{st} - T_0) = 0, \quad (7)$$

а  $\Delta T$  — малое возмущение температуры  $T_{st}$ . Причем  $T_{st} \gg \Delta T$ . В этом случае уравнение баланса (1) для температуры  $\Delta T$  принимает вид

$$\rho c \frac{d\Delta T}{dt} = qs\rho v_s(0) \exp\left(-\frac{E}{R(T_{st} + \Delta T)}\right) - \alpha \frac{S}{V} (T_{st} - T_0) - \alpha \frac{S}{V} \Delta T. \quad (8)$$

Так как  $T_{st} \gg \Delta T$ , то

$$\frac{E}{R(T_{st} + \Delta T)} \approx \frac{E}{RT_{st}} \left(1 - \frac{\Delta T}{T_{st}}\right).$$

Далее разложим экспоненту в ряд до слагаемых первого порядка малости:

$$\exp\left(\frac{E}{RT_{st}^2} \Delta T\right) \approx 1 + \frac{E}{RT_{st}^2} \Delta T.$$

Тогда уравнение (8) с учетом выражения (7) преобразуется к виду

$$\rho c \frac{d\Delta T}{dt} = \Delta T \left\{ qs\rho v_s(0) \frac{E}{RT_{st}^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_{st}}\right) - \alpha \frac{S}{V} \right\}. \quad (9)$$

Здесь (см. выражение в фигурных скобках)

$$qs\rho v_s(0) \frac{E}{RT_{st}^2} \exp\left(-\frac{E}{RT_{st}}\right) - \alpha \frac{S}{V} = \left. \frac{dQ_+}{dT} \right|_{T=T_{st}} - \left. \frac{dQ_-}{dT} \right|_{T=T_{st}}.$$

Решение уравнения (9) тривиально:

$$\Delta T = C \exp \left[ \left( \left. \frac{dQ_+}{dT} \right|_{T=T_{st}} - \left. \frac{dQ_-}{dT} \right|_{T=T_{st}} \right) \frac{t}{c\rho} \right], \quad (10)$$

где  $C$  — постоянная интегрирования. Если  $T_{st} < T_*$  (нижняя точка диаграммы Семенова), то

$$\left. \frac{dQ_+}{dT} \right|_{T=T_{st}} - \left. \frac{dQ_-}{dT} \right|_{T=T_{st}} < 0.$$

Возмущение температуры  $\Delta T$  в этом случае, согласно (10), затухает. Температура стремится к стационарному значению  $T_{st}$ . Данное стационарное состояние будет устойчивым. И наоборот, если  $T_{st} > T_*$  (верхняя точка диаграммы Семенова), то

$$\left. \frac{dQ_+}{dT} \right|_{T=T_{st}} - \left. \frac{dQ_-}{dT} \right|_{T=T_{st}} > 0.$$

В этом случае возмущение температуры  $\Delta T$ , согласно (10), возрастает, что приводит к тепловому взрыву. Данное стационарное состояние неустойчиво. При  $T_{st} = T_*$

$$\left. \frac{dQ_+}{dT} \right|_{T=T_{st}} - \left. \frac{dQ_-}{dT} \right|_{T=T_{st}} = 0. \quad (11)$$

Из выражений (7) и (11) следует критерий зажигания Семенова (уравнения (5) и (6)). Таким образом, результаты численных расчетов согласуются с результатами анализа дифференциального уравнения теплового баланса на устойчивость.

Расчеты показали, что чем больше энергия активации гетерогенной реакции термического разложения азид свинца, тем сильнее зависимость критической температуры зажигания  $\alpha$ -Pb(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> от толщины плоского кристалла. Покажем это, воспользовавшись уравнением (6) критерия Семенова. С учетом выражения (4) запишем его в виде

$$\frac{E}{RT_*} = \ln \left[ \frac{qv_s(0)E}{R} \right] + \ln \left( \frac{S}{V} \right) - \ln(4e\lambda\delta^*) + 2 \ln h - 2 \ln T_*. \quad (12)$$

Взяв производную по  $h$  от левой и правой частей (12), получим

$$-\frac{E}{RT_*^2} \frac{dT_*}{dh} = \frac{V}{S} \frac{d}{dh} \left( \frac{S}{V} \right) + \frac{2}{h} - \frac{2}{T_*} \frac{dT_*}{dh}.$$

Принимая во внимание взаимосвязь между  $S$ ,  $V$  и  $h$  (см. (3)), приходим к выражению

$$\frac{dT_*}{dh} = -\frac{T_*}{E/RT_* - 2} \left( \frac{1}{h} + \frac{2}{l+2h} \right). \quad (13)$$

С учетом неравенства  $E/RT_* \gg 2$  получаем приближенное выражение для производной

$$\frac{dT_*}{dh} \approx -\frac{RT_*^2}{E} \left( \frac{1}{h} + \frac{2}{l+2h} \right). \quad (14)$$

Проинтегрируем данное выражение:

$$\int_{T_{*1}}^{T_*} T_*^{-2} dT_* = -\frac{R}{E} \int_{h_1}^h \left( \frac{1}{h} + \frac{2}{l+2h} \right) dh,$$

и после преобразований будем иметь выражение для расчета зависимости критической температуры от толщины плоского кристалла азид свинца:

$$T_* = T_{*1} \left\{ 1 + \frac{RT_{*1}}{E} \ln \left[ \frac{h(1+2h/l)}{h_1(1+2h_1/l)} \right] \right\}^{-1}, \quad (15)$$

где критическая температура  $T_{*1}$  кристалла толщиной  $h_1$  определяется из решения трансцендентного уравнения (6). Согласно (5)

$$T_* = \frac{E}{2R} \left( 1 - \sqrt{1 - 4 \frac{RT_0}{E}} \right). \quad (16)$$

Разложим выражение (16) до слагаемых первого порядка малости и подставим в (15). В итоге получим формулу для расчета зависимости критической температуры окружающей среды от толщины плоского кристалла:

$$T_0 = T_{01} \left\{ 1 + \frac{RT_{01}}{E} \ln \left[ \frac{h(1+2h/l)}{h_1(1+2h_1/l)} \right] \right\}^{-1}, \quad (17)$$

где критическая температура окружающей среды  $T_{01}$  при толщине кристалла  $h_1$  вычисляется из выражения (5) после расчета температуры  $T_{*1}$  из уравнения (6).

В таблице представлены результаты расчета зависимости  $T_0(h)$ . Расчеты  $T_0$  проведены как по критерию Семенова, так и по формуле (17) при  $h_1 = 4$  мкм и  $T_{01} = 713.41$  К. Из таблицы видно, что с увеличением  $h$  относительная ошибка возрастает. При  $h = 50$  мкм она

Зависимость критической температуры окружающей среды от толщины кристалла азид свинца ( $h_1 = 4$  мкм,  $T_{01} = 713.41$  К)

| $h$ , мкм | $T_0$ , К            |                 |
|-----------|----------------------|-----------------|
|           | по критерию Семенова | по формуле (17) |
| 5         | 707.88               | 708.24          |
| 10        | 690.82               | 692.21          |
| 20        | 673.61               | 675.99          |
| 30        | 663.29               | 666.21          |
| 40        | 655.78               | 659.08          |
| 50        | 649.84               | 653.43          |

примерно равна 0.55 %. Таким образом, формула (17) достаточно хорошо описывает зависимость  $T_0(h)$ . Данные расчеты можно сделать еще точнее, если  $h_1$  выбрать посередине, например  $h_1 = 25$  мкм. Знаменатели в формулах (15) и (17) порядка 1.

Согласно (15)

$$\frac{dT_*}{dh} = -\frac{R}{E} T_{*1}^2 \left( \frac{1}{h} + \frac{2}{2h+l} \right) \times \left\{ 1 + \frac{RT_{*1}}{E} \ln \left[ \frac{h(1+2h/l)}{h_1(1+2h_1/l)} \right] \right\}^{-2}.$$

С учетом (6) выражение для производной принимает вид

$$\frac{dT_*}{dh} = -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{h} + \frac{2}{2h+l} \right) \times \left\{ 1 + \frac{RT_{*1}}{E} \ln \left[ \frac{h(1+2h/l)}{h_1(1+2h_1/l)} \right] \right\}^{-2} \times \left\{ \ln^2 \left[ \frac{qs_1 \rho v_s(0) E}{\alpha_1 RT_{*1}^2 (S_1/V_1)} \right] \right\}^{-1}, \quad (18)$$

где  $s_1$ ,  $S_1$ ,  $V_1$ ,  $\alpha_1$  — удельная площадь, площадь поверхности, объем и коэффициент теплоотдачи кристалла толщиной  $h_1$ .

Имеем

$$\frac{dT_0}{dh} = \frac{dT_*}{dh} \left( \frac{dT_*}{dT_0} \right)^{-1}, \quad (19)$$

$$\frac{dT_*}{dT_0} = \left( \sqrt{1 - 4 \frac{RT_0}{E}} \right)^{-1}. \quad (20)$$

Из (19) с учетом выражений (18) и (20) запишем

$$\frac{dT_0}{dh} = -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{h} + \frac{2}{2h+l} \right) \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{RT_{*1}}{E} \ln \left[ \frac{h(1+2h/l)}{h_1(1+2h_1/l)} \right] \right\}^{-2} \times \\ \times \sqrt{1 - 4 \frac{RT_0}{E}} \left\{ \ln^2 \left[ \frac{qs_1 \rho v_s(0) E}{\alpha_1 RT_{*1}^2 (S_1/V_1)} \right] \right\}^{-1}.$$

Так как для взрывчатых веществ с большой энергией активации  $4RT_0/E \ll 1$ , то

$$\frac{dT_0}{dh} \approx \frac{dT_*}{dh}, \quad (21)$$

что согласуется с близкими наклонами кривых 2, 3 на рис. 1 для  $T_0$  и  $T_*$ . Итак, чем больше энергия активации реакции термического разложения взрывчатого вещества, тем сильнее зависимость критической температуры инициирования от толщины плоского кристалла.

Время задержки теплового взрыва азид свинца имеет эффект памяти. Этот эффект обнаружен Уббелоде (см. [2]) и заключается в следующем. При температуре 606 К время задержки вспышки составляет в среднем 20 с. Однако если образец греть только 10 с, а потом быстро охладить, то при вторичном нагреве он взорвется через 10 с. Время задержки  $t^*$  вспышки  $\alpha\text{-Pb(N}_3)_2$  не зависит от того, нагревали ли образец в течение всего времени  $t^*$ , или сначала нагревали в течение времени  $t_1$  и быстро охлаждали, а затем вновь нагревали в течение времени  $t_2$  и быстро охлаждали и так далее, т. е.

$$t^* = t_1 + t_2 + t_3 + \dots$$

Время задержки теплового взрыва азид свинца имеет три составляющие: время образования ядер свинца, время их перекрывания и адиабатический период индукции. Эффект памяти можно объяснить только временем перекрывания плоских зародышей свинца, так как время их образования меньше времени их радиального роста, а адиабатический период индукции не имеет эффекта памяти и также меньше времени перекрывания ядер свинца. Определение времени задержки теплового взрыва азид свинца из решения уравнения теплового баланса является некорректным.

Так, например, термическое разложение монокристаллов  $\alpha\text{-Pb(N}_3)_2$  в вакууме в режиме откочки (измеряется скорость разложения) при  $T = 538$  К переходит во взрывчатое разложение примерно на 80-й минуте по окончании периода ускорения. Степень разложения перед взрывом составляет примерно 3 %, а саморазогрев 16 К [17]. Эксперименты А. Я. Аппина [17] были уникальны для своего времени. Представляется полезным для выяснения механизмов термического и взрывчатого разложения азидов тяжелых металлов повторить их с использованием современной высокочувствительной аппаратуры.

Можно предположить, что образование на поверхности азид свинца защитной металлической пленки при термическом разложении предотвращает газодинамическую разгрузку и зажигание переходит в детонацию. Подобная идея, согласно работе [22], была выдвинута Е. И. Александровым для объяснения инициирования  $\alpha\text{-Pb(N}_3)_2$  наносекундным лазерным импульсом в ультрафиолетовой области спектра. Азид свинца взрывался только после потемнения поверхности вследствие образования металла в результате многократного воздействия лазерным импульсом.

Плоские кристаллы азид свинца толщиной  $h \leq 3$  мкм, согласно работе [8], не взрываются, несмотря на то что температура воздуха в печи составляет  $\approx 825$  К. Возможно, это связано с испарением атомов свинца с поверхности кристалла. Косвенным доказательством возможности данного процесса является зависимость индукционного периода от вида эксперимента по термическому разложению азид свинца. При термическом разложении азид свинца в замкнутом объеме (измеряется степень разложения) длительность индукционного периода заметно меньше, чем при термическом разложении в динамическом режиме (измеряется скорость разложения). Это экспериментально показано в работе [1] на примере разложения азид калия. Скорость термического разложения азид калия в присутствии паров калия увеличивается вследствие предотвращения испарения атомов калия с поверхности.

## ВЫВОДЫ

Показано, что тепловой взрыв азид свинца обусловлен гетерогенной реакцией и происходит после перекрывания плоских ядер свинца.

ца на поверхности кристалла, а зависимость температуры зажигания от толщины плоского кристалла азид свинца обусловлена зависимостью коэффициента теплоотдачи от толщины кристалла. Причем чем больше энергия активации гетерогенной реакции термического разложения азид свинца, тем сильнее зависимость критической температуры зажигания  $\alpha\text{-Pb}(\text{N}_3)_2$  от толщины плоского кристалла.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Fox P. G., Hutchinson R. W.** Slow thermal decomposition // *Energetical Materials* / H. D. Fair, R. F. Walker (Eds). — New-York: Plenum Press, 1976. — V. 1. — P. 251–284.
2. **Боуден Ф., Иоффе А.** Быстрые реакции в твердых веществах. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
3. **Jach J.** Thermal decomposition of irradiated  $\alpha$ -lead azide // *Trans. Faraday Soc.* — 1963. — V. 59, N 484. — P. 947–358.
4. **Fox P. G.** The explosive sensitivity of the metal azides to impact // *J. Solid State Chem.* — 1970. — V. 2, N 4. — P. 491–502.
5. **Hutchinson R. W., Kleinberg S., Stein F. P.** Effect of particle-size distribution on the thermal decomposition of  $\alpha$ -lead azide // *J. Phys. Chem.* — 1973. — V. 77, N 7. — P. 870–875.
6. **Brow M. E., Dollimore D., Galwey A. K.** Reactions in the solid state // *Comprehensive Chemical Kinetics* / C. F. H. Tipper, C. H. Bamford (Eds). — Amsterdam: Elsevier, 1980.
7. **Danforth J. D., Porter S. R., Stricler D.** The acceleratory degradation of solids according to non-steady-state kinetics // *J. Solid State Chem.* — 1984. — V. 54. — P. 34–48.
8. **Chaudhri M. M., Field J. E.** The effect of crystal size on the thermal explosion of  $\alpha$ -lead azide // *J. Solid State Chem.* — 1975. — V. 12. — P. 72–79.
9. **Tang T. B., Chaudhri M. M.** The thermal decomposition of silver azide // *Proc. Roy. Soc. Lond.* — 1979. — V. A369. — P. 83–104.
10. **Ханефт А. В.** Топохимическая модель автокаталитического разложения азид свинца // *Журн. физ. химии.* — 1992. — Т. 66, № 7. — С. 1772–1778.
11. **Khaneft A. V.** The heterogeneous mechanism of lead azide thermal decomposition // *Energetic Materials: Characterisation, Modeling and Validation: 40th Intern. Annu. Conf. of ICT, June 23–26, 2009, Karlsruhe, Germany.* — P. 47-1–47-12.
12. **Манелис Г. Б.** Некоторые особенности механизма реакций в твердой фазе // *Проблемы кинетики элементарных химических реакций.* — М.: Наука, 1973. — С. 93–106.
13. **Ханефт А. В.** Гетерогенный механизм термического разложения азид свинца // *Материаловедение.* — 2005. — № 8. — С. 7–14.
14. **Ханефт А. В.** Механизм образования молекулярного азота при разложении азид свинца // *Журн. физ. химии.* — 1996. — Т. 70, № 4. — С. 639–642.
15. **Ханефт А. В.** Оценка нормальной составляющей скорости роста ядер свинца при термическом разложении азид свинца // *Журн. физ. химии.* — 2001. — Т. 75, № 1. — С. 19–23.
16. **Ханефт А. В.** Автокатализ термического разложения азид свинца дефектами Шоттки при малых степенях разложения // *Изв. вузов. Физика.* — 2011. — Т. 54, № 1/3. — С. 303–307.
17. **Аппин А. Я.** Термическое разложение и взрыв азид свинца // *Сборник статей по теории взрывчатых веществ* / под ред. К. К. Андреева, Ю. Б. Харитона. — М.: Гос. изд-во оборон. пром-ти, 1940. — С. 106–120.
18. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1967.
19. **Aoufi A.** Numerical comparison of two models for lead azide initiation // *Изв. вузов. Физика.* — 2014. — Т. 57, № 12/3. — С. 12–15.
20. **Hagan J. T., Chaudri M. M.** Low energy laser initiation of single crystals of  $\beta$ -lead azide // *J. Mater. Sci.* — 1981. — V. 16. — P. 2457–2466.
21. **Семенов Н. Н.** Цепные реакции. — М.: Наука, 1986.
22. **Даниленко В. В.** Взрыв: физика, техника, технология. — М.: Энергоатомиздат, 2010.

*Поступила в редакцию 28/III 2017 г.,  
в окончательном варианте — 10/V 2017 г.*