

УДК 544.454

DOI: 10.15372/KhUR20160218

Зависимость критической плотности энергии инициирования взрывного разложения PETN–Co от длительности лазерного импульса

А. В. КАЛЕНСКИЙ¹, А. А. ЗВЕКОВ², И. Ю. ЗЫКОВ¹, А. П. НИКИТИН²¹Кемеровский государственный университет,
ул. Красная, 6, Кемерово 650043 (Россия)

E-mail: kriger@kemsu.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН,
проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

Аннотация

С использованием микроочаговой модели теплового взрыва рассчитаны зависимости критической плотности энергии инициирования взрывного разложения нанокompозитов PETN–Co от радиуса наночастицы и длительности импульса первой гармоники неодимового лазера. Для каждой длительности импульса определены минимальные значения критической плотности энергии инициирования и соответствующие им оптимальные радиусы наночастиц. Расчет проведен в двух вариантах: 1) при значении коэффициента эффективности поглощения, равном 1, которое не зависит от радиуса наночастицы; 2) с учетом рассчитанной в рамках теории Ми зависимости коэффициента эффективности поглощения от радиуса наночастицы кобальта в прозрачной матрице с показателем преломления, равным 1.54 (PETN). При длительностях импульса менее 100 нс результаты расчетов существенно различаются: игнорирование закономерностей поглощения наночастицами кобальта приводит к уменьшению минимальной плотности энергии более чем в 17 раз при длительности импульса 0.1 нс, а с учетом зависимости коэффициента эффективности поглощения от радиуса наночастицы энергетический порог в этом диапазоне уменьшается всего в 3 раза. Учет зависимости коэффициента эффективности поглощения лазерного импульса от радиуса наночастицы позволяет разрешить “парадокс малых частиц”.

Ключевые слова: парадокс малых частиц, моделирование, тепловой взрыв, энергетический материал, оптическое инициирование, длительность импульса

ВВЕДЕНИЕ

Для повышения безопасности взрывных работ в добывающей и горной промышленности необходимо переходить к использованию оптических систем инициирования. Основная проблема заключается в получении новых материалов, чувствительных к лазерному излучению, но инертных к другим видам воздействия: в первую очередь это удар, электрическая искра, умеренный нагрев. В [1] предложен селективно чувствительный к лазерному излучению композит на основе вторичного взрывчатого вещества пентаэритриттетранитрата (PETN) и наночастиц металлов.

Минимальная плотность энергии лазерного импульса H , иницирующего взрывное разложение PETN с добавками наночастиц алюминия, находится на уровне 0.5–1 Дж/см² [2, 3], что на два порядка меньше по сравнению с таблетками PETN, для которых $H \geq 100$ Дж/см². Поглощение энергии лазерного излучения наночастицами металлов сопровождается эффективным нагреванием [3–5] и инициированием взрывного разложения матрицы энергетического материала вблизи границы с наночастицей [3–8]. Для математического моделирования этого процесса в работах [9, 10] сформулирована микроочаговая модель инициирования взрывного разложения энергетического

ческих материалов лазерным излучением. Одно из приближений модели – независимость коэффициента эффективности поглощения света от размера наночастицы, при этом сечение поглощения излучения принималось равным геометрическому [9, 10]. В рамках микроочаговой модели проведены расчеты величины H при варьировании длительности импульса t_i . Для ансамбля наночастиц разного радиуса размер наиболее нагретого лазерным импульсом включения уменьшается пропорционально $t_i^{1/2}$ [9, 10]. При уменьшении длительности импульса критическая плотность энергии инициирования, рассчитанная в рамках модели, уменьшается и стремится к нулю [9, 10]. Экспериментальная зависимость $H(t_i)$ для прессованных таблеток азида свинца (АСв) в области коротких импульсов ($t_i < 100$ нс) практически не зависит от длительности импульса [9]. Стремление теоретического значения H к нулю при $t_i > 0$, т. е. когда оптимальными для инициирования взрывного разложения лазерным импульсом являются наночастицы малого радиуса, получило название “парадокс малых частиц” [11].

Без разрешения “парадокса малых частиц” нельзя считать микроочаговую модель физически обоснованной. В работах [2–5, 7, 12, 13] сформулирован современный вариант микроочаговой модели, который учитывает плавление матрицы и включения, зависимости коэффициента эффективности поглощения Q_{abs} от радиуса наночастицы R и длины волны λ .

Цель данной работы – расчет зависимости критической плотности энергии инициирования от длительности импульса с учетом эффективности поглощения лазерного излучения при различных радиусах наночастиц кобальта в матрице PETN, определение возможности разрешения “парадокса малых частиц” для практически важного композитного состава.

МИКРООЧАГОВАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим модель инициирования теплового взрыва при нагреве металлической наночастицы, находящейся в объеме взрывчатого вещества. Система дифференциальных уравнений, описывающих процессы кондуктивного теплопереноса в композите, а также тепловы-

деление за счет химического разложения энергетического материала имеет вид [12–15]

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + k_0 \frac{n Q_t}{c} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right), \quad x > R \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= -k_0 n \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right), \quad x > R \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= \alpha_M \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad x < R \end{aligned} \quad (1)$$

где T – температура; E – энергия активации процесса разложения; k_0 – предэкспонент; Q_t – тепловой эффект реакции; α , α_M – коэффициенты температуропроводности материалов матрицы и включения соответственно; c – объемная теплоемкость матрицы; R – радиус включения; n – относительная концентрация реагента (PETN); x и t – текущие координата и время соответственно; k_B – константа Больцмана. На границе включение – матрица ($x = R$) происходит поглощение излучения, что приводит к граничному условию:

$$J(t) - c_M \alpha_M \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x \rightarrow R-0} + c \alpha \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x \rightarrow R+0} = 0 \quad (2)$$

где c_M – объемная теплоемкость кобальта; $J(t)$ – поглощаемая плотность мощности излучения лазерного импульса. Моделирование процессов взрывного разложения системы при лазерном разогреве наночастиц проводили при следующих значениях параметров: $c = 2.22$ Дж/(см³ · К), $c_M = 3.74$ Дж/(см³ · К), $a = 1.1 \cdot 10^{-3}$ см²/с, $\alpha_M = 0.267$ см²/с, $E = 165$ кДж/(моль · К), $k_0 = 1.2 \cdot 10^{16}$ с⁻¹, $Q_t = 9.64$ кДж/см³ (PETN) [2–5]. Зависимость плотности мощности излучения лазерного импульса от времени близка к функции нормального распределения [16]. Принимая за начало отсчета времени положение максимальной интенсивности импульса, получаем для величины $J(t)$ выражение [17]:

$$J(t) = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} Q_{\text{abs}} k_i H \exp(-k_i^2 t^2) \quad (3)$$

где $k_i = \frac{2\sqrt{\ln(2)}}{t_i}$ – параметр, определяющий

длительность импульса на полувывоте; H – плотность энергии за импульс; Q_{abs} – коэффициент эффективности поглощения наночастицы, равный отношению сечения поглощения к геометрическому πR^2 . Множители урав-

нения (3) нормируют интеграл от $J(t)$ по времени на $Q_{\text{abs}}H$.

В первоначальном варианте микроочаговой модели лазерного инициирования теплового взрыва предполагалось, что параметр Q_{abs} не зависит от размера включения и его значение принималось равным 1 [9–12]. В модернизированной модели параметр Q_{abs} сферического включения радиуса R рассчитывается в рамках теории Ми и зависит как от R , так и от длины волны λ [2–5, 7, 12–15, 18–20]. Для определения критических параметров взрывного разложения численно решалась система уравнений модели (1)–(3) на сетке с переменным шагом по координате по методике, изложенной в работе [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рассчитанные зависимости критической (минимальной) плотности энергии инициирования взрывного разложения H при $Q_{\text{abs}} = 1$ от длительности импульса на полувысоте в диапазоне 0.1–50 нс при $R = 10, 20, 30, 40, 50$ и 75 нм. Для каждой длительности импульса имеется наночастица с оптимальным радиусом R_{min} , нагреваемая до максимальной температуры и образующая очаг реакции при минимальной плот-

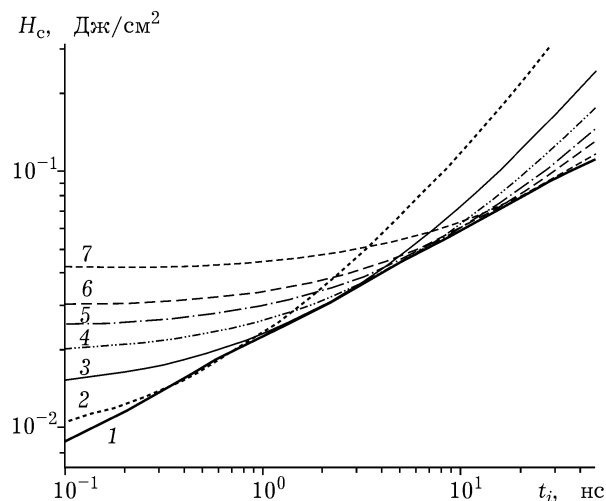


Рис. 1. Зависимость критической плотности энергии инициирования взрывного разложения от длительности лазерного импульса для PETN, содержащего наночастицы кобальта. Коэффициент эффективности поглощения равен 1. 1 – огибающая. Радиусы наночастиц кобальта, нм: 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 75 (7).

ности энергии лазерного импульса H_c . Для ансамбля наночастиц с непрерывным распределением по размерам для каждой длительности импульса существует минимальная для ансамбля наночастиц плотность энергии инициирования взрывного разложения $H_c(t_i)$ (см. рис. 1, кривая 1). Поскольку H_c минимальная для данной длительности импульса, геометрически кривая $H_c(t_i)$ огибает снизу кривые зависимостей $H(t_i)$ при различных радиусах наночастиц. Как и в работах [9–11], при сокращении длительности импульса критическая плотность энергии инициирования взрывного разложения ансамблем наночастиц различного размера (огибающая) уменьшается и стремится к нулевому значению при $t_i > 0$. При игнорировании закономерностей поглощения излучения наночастицами кобальта минимальная плотность энергии уменьшается более чем в 17 раз при сокращении длительности импульса от 100 нс (154.18 мДж/см^2) до 0.1 нс (8.85 мДж/см^2). В этом диапазоне значений t_i параметр R_{min} уменьшается более чем в 30 раз: со 142.2 до 4.7 нм. Очевидно, что дальнейшее сокращение длительности импульса приведет к еще большему уменьшению энергетических порогов инициирования взрывного разложения. В работе [11] при обсуждении результатов расчета зависимости $H_c(t_i)$ предлагалось учитывать, что “сечение поглощения мелких включений меньше геометрического”. Расчетные и экспериментальные зависимости $H_c(t_i)$ согласуются между собой в предположении, что очаг реакции взрывного разложения формируется только около наночастиц свинца радиусом 200 нм при значении сечения поглощения, равном геометрическому, и при коэффициенте увеличения освещенности в образце, равном 12. При этом предположение, что наночастицы свинца с радиусом меньше 200 нм практически не поглощают, противоречит результатам работы [18], где показано, что сечение поглощения наночастиц свинца радиусом примерно 100 нм больше геометрического.

Рассчитаем зависимость $Q_{\text{abs}}(R)$ для наночастиц кобальта в PETN (коэффициент преломления равен 1.54) при длине волны лазерного излучения $\lambda = 1064 \text{ нм}$. В работе [22] показано, что Q_{abs} света с заданной длиной волны λ сферическим включением радиуса R

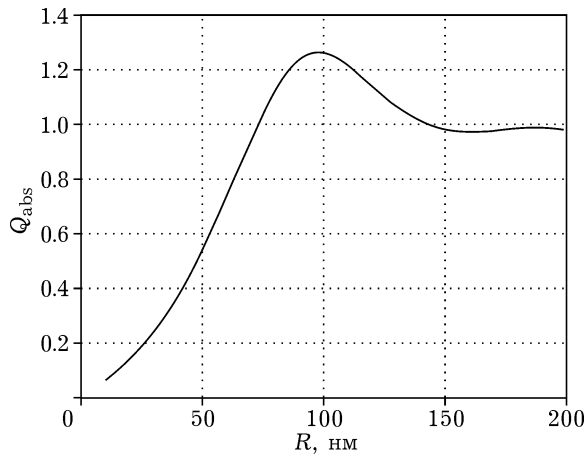


Рис. 2 Зависимость коэффициента эффективности поглощения от радиуса наночастиц кобальта в PETN.

корректно рассчитывать в рамках теории Ми. На рис. 2 приведена рассчитанная зависимость $Q_{\text{abs}}(R)$ для наночастиц кобальта в PETN. Видно, что максимум ее (1.26) соответствует радиусу наночастицы $R_{\text{max}} = 97.9$ нм. При $R > R_{\text{max}}$ величина Q_{abs} уменьшается с осцилляциями. Зависимость $Q_{\text{abs}}(R)$ для рассмотренной системы близка к рассчитанным зависимостям $Q_{\text{abs}}(R)$ для наночастиц алюминия, серебра, меди, никеля и других металлов в PETN [2–5, 13–15, 18–20].

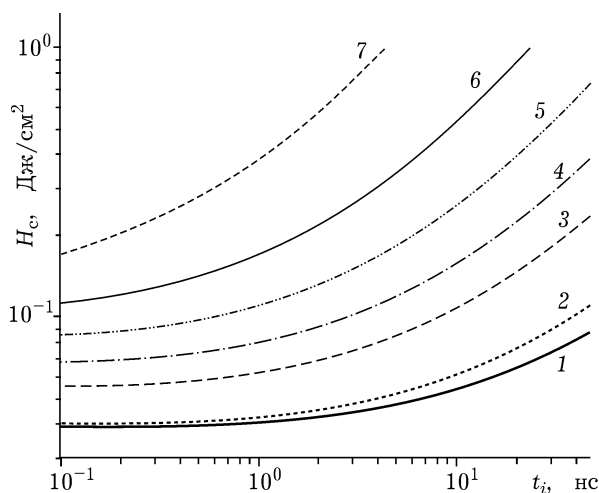


Рис. 3. Зависимость критической плотности энергии инициирования взрывного разложения от длительности лазерного импульса для PETN, содержащего наночастицы кобальта. Расчет проведен с учетом зависимости $Q_{\text{abs}}(R)$. 1 – огибающая. Радиусы наночастиц кобальта, нм: 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 75 (7).

Рассмотрим влияние зависимости коэффициента эффективности поглощения излучения от радиуса наночастиц в случае коротких лазерных импульсов. На рис. 3 представлены рассчитанные зависимости критической плотности энергии инициирования взрывного разложения от длительности импульса для наночастиц с радиусами 10, 20, 30, 40, 50 и 75 нм. На их взаимное положение влияет как длительность импульса, так и коэффициент эффективности поглощения для разных радиусов наночастиц. Учет коэффициента эффективности поглощения изменяет положение зависимостей $H_c(t_i)$, смещая их вверх при $Q_{\text{abs}} < 1$. Вследствие этого огибающая кривая $H_c(t_i)$ начинает стремиться к постоянной величине при малых длительностях импульса (см. рис. 3, кривая 1). В отличие от случая с $Q_{\text{abs}} = 1$, минимальная плотность энергии уменьшается на интервале длительностей импульса 100–0.1 нс только в три раза. Это согласуется с экспериментальными данными по импульсному инициированию азида свинца [10, 11] и связано с особенностями взаимодействия света с наночастицами металлов.

На рис. 4 приведены зависимости оптимальных размеров наночастицы от длительности импульса, рассчитанные из решения системы уравнений (1)–(3) при $Q_{\text{abs}} = 1$ (кривая 1) и при учете приведенной на рис. 2 зависимости $Q_{\text{abs}}(R)$ (кривая 2). Видно, что с учетом зависимости $Q_{\text{abs}}(R)$ радиус оптимальной наночастицы, разогреваемой до максималь-

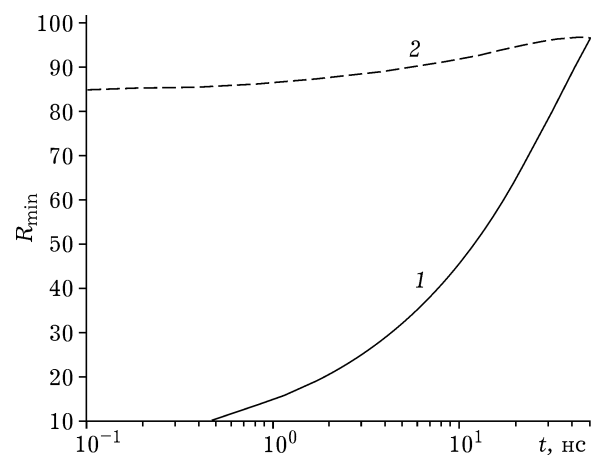


Рис. 4. Зависимость радиусов наночастиц, соответствующих минимальной плотности энергии инициирования с учетом Q_{abs} (2) и при $Q_{\text{abs}} = 1$ (1).

ной температуры при данной длительности импульса, стремится к постоянному значению при $t_i \rightarrow 0$. В то же время из решения полной системы уравнений (1)–(3) без учета $Q_{\text{abs}}(R)$ следует, что радиус наиболее нагретой наночастицы стремится к нулю в тех же условиях. В случае наночастиц кобальта в матрице PECTN предельный радиус наиболее прогретой наночастицы при $t_i \rightarrow 0$ равен $R_{\text{min}T} = 85.1$ нм ($\lambda = 1064$ нм). Предельное значение радиуса $R_{\text{min}T}$ незначительно меньше радиуса наночастицы, поглощающей лазерное излучение используемой длины волны с наибольшей эффективностью (R_{max}). Следовательно, в пределе малых длительностей импульса очаг взрывного разложения образуется на наночастицах с радиусами несколько меньшими R_{max} , а не стремящимися к нулю. При уменьшении размера наночастицы ($R \rightarrow 0$) величина Q_{abs} уменьшается до нуля для всех металлов. Следовательно, учет зависимости коэффициента эффективности поглощения от радиуса наночастицы достаточен для разрешения “парадокса малых частиц”.

В пределе больших длительностей импульса максимальный разогрев будет наблюдаться для наночастиц относительно больших радиусов. В этой области коэффициент эффективности поглощения слабо зависит от радиуса наночастицы, в результате чего зависимость критической плотности энергии от длительности импульса становится близка к $t_i^{0.4}$, что согласуется с экспериментом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен расчет зависимости критической плотности энергии лазерного инициирования композитов на основе вторичного взрывчатого вещества (PECTN) и наночастиц кобальта от длительности импульса в рамках микроочаговой модели теплового взрыва, с учетом зависимости коэффициента эффективности поглощения излучения от радиуса наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (НИР № 3603 по заданию № 64/2015), Президента РФ (проект № МК-4331.2015.2) и РФФИ (проект № 14-03-00534 А).

Авторы выражают глубокую благодарность профессорам В. Г. Кригеру, Б. П. Адуеву и В. П. Ципилеву за интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Илюшин М. А., Целинский И. В., Черная А. В. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41, Вып. 2. С. 81–85.
- 2 Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Фурега Р. И., Звекков А. А., Каленский А. В. // Хим. физика. 2013. Т. 32, № 8. С. 39–44.
- 3 Kalenskii A. V., Kriger V. G., Anan'eva M. V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. Vol. 552, No. 1. P. 012037.
- 4 Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Лисков И. Ю., Звекков А. А., Каленский А. В. // Хим. физика. 2015. Т. 34, № 7. С. 54–57.
- 5 Адуев Б. П., Каленский А. В., Звекков А. А., Ананьева М. В., Зыков И. Ю., Кригер В. Г. // ФГВ. 2014. Т. 50, № 3. С. 98–104.
- 6 Чумаков Ю. А., Князева А. Г. Иницирование реакции в окрестности одиночной частицы, нагреваемой СВЧ излучением // ФГВ. 2012. Т. 28, № 2. С. 24–30.
- 7 Kalenskii A. V., Ananyeva M. V. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2014. Т. 5, № 6. С. 803–810.
- 8 Лукагова С. Г., Одинцова О. В. // Вестн. КемГУ. 2014. № 4–2(60). С. 218–222.
- 9 Александров Е. И., Ципилев В. П. // ФГВ. 1984. Т. 20, № 6. С. 104–108.
- 10 Буркина Р. С., Морозова Е. Ю., Ципилев В. П. // ФГВ. 2011. Т. 47, № 5. С. 95–105.
- 11 Ассовский И. Г. Физика горения и внутренняя баллистика. М.: Наука, 2005. С. 272–282.
- 12 Адуев Б. П., Ананьева М. В., Звекков А. А., Каленский А. В., Кригер В. Г., Никитин А. П. // ФГВ. 2014. Т. 50, № 6. С. 92–99.
- 13 Каленский А. В., Ананьева М. В., Звекков А. А., Зыков И. Ю. // ЖТФ. 2015. Т. 85, № 3. С. 119–123.
- 14 Одинцова О. В., Иващенко Г. Э. // Nauka-rastudent.ru. 2015. № 04(16). С. 46.
- 15 Одинцова О. В. // Аспирант. 2015. № 4. С. 50–54.
- 16 Каленский А. В., Звекков А. А., Ананьева М. В., Кригер В. Г., Ципилев В. П., Разин А. В. // ФГВ. 2015. Т. 51, № 3. С. 76–81.
- 17 Каленский А. В., Ананьева М. В., Боровикова А. П., Звекков А. А. // Хим. физика. 2015. Т. 34, № 3. С. 3–9.
- 18 Кригер В. Г., Каленский А. В., Звекков А. А., Зыков И. Ю., Адуев Б. П. // ФГВ. 2012. Т. 51, № 6. С. 54–58.
- 19 Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Белокуров Г. М., Звекков А. А., Каленский А. В., Никитин А. П., Лисков И. Ю. // ЖТФ. 2014. Т. 84, № 9. С. 126–131.
- 20 Каленский А. В., Никитин А. П., Звекков А. А. // Аспирант. 2015. № 1 (6). С. 183–186.
- 21 Кригер В. Г., Каленский А. В., Звекков А. А., Зыков И. Ю., Никитин А. П. // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т. 20, № 3. С. 375–382.
- 22 Каленский А. В., Звекков А. А., Никитин А. П., Ананьева М. В., Адуев Б. П. // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 18, № 6. С. 1012–1021.
- 23 Каленский А. В., Ананьева М. В. // Справочник. Инженерн. журн. с приложением. 2015. № 5 (218). С. 56–60.
- 24 Каленский А. В., Зыков И. Ю., Ананьева М. В., Звекков А. А., Адуев Б. П. // Вестн. КемГУ. 2014. № 3–3 (59). С. 211–217.
- 25 Одинцова О. В. // Совр. фундам. и прикл. исследования. 2014. № 4 (15). С. 38–43.

