

УДК 535.346+544.454.2

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КРИТИЧЕСКУЮ ПЛОТНОСТЬ ЭНЕРГИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Каленский¹, А. А. Звеков², М. В. Ананьева¹, И. Ю. Зыков¹,
В. Г. Кригер¹, Б. П. Адуев¹

¹ Кемеровский государственный университет, 650043 Кемерово, kriger@kemsu.ru

² Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, 650000 Кемерово

Экспериментально измерены значения критической плотности энергии лазерного инициирования тэна, содержащего наноразмерные включения алюминия, на длинах волн излучения 1064 и 532 нм. Критическая плотность энергии инициирования, соответствующая 50%-й вероятности взрыва, для первой гармоники неодимового лазера составила 1.15 Дж/см², для второй — 0.7 Дж/см². Рассчитана зависимость коэффициента эффективности поглощения излучения алюминием от размера наночастиц металла для первой и второй гармоник неодимового лазера. Показано, что диаметр частицы, соответствующий максимуму эффективности поглощения, и амплитуда максимума зависят от длины волны излучения. Для первой гармоники максимум эффективности поглощения наблюдается у включения диаметром 204 нм, для второй — 96 нм. Амплитуда максимума возрастает от 0.351 на длине волны 1064 нм до 0.490 на длине волны 532 нм. Рассчитаны зависимости критической плотности энергии инициирования энергетических материалов от радиуса металлических наночастиц. Показано качественное согласие теоретических и экспериментальных результатов.

Ключевые слова: микроочаговая модель теплового взрыва, лазерное инициирование, коэффициент эффективности поглощения, наночастицы металла, тэн.

ВВЕДЕНИЕ

Создание энергетических материалов, селективно чувствительных к лазерному излучению, с целью получения капсульных составов для оптических детонаторов ведется уже более двух десятилетий. Разработаны оптические детонаторы на основе инициирующих взрывчатых веществ — азидов серебра и свинца, перхлоратов меди, железа, кобальта и др. Недостатком использования таких оптических детонаторов является их высокая чувствительность не только к лазерному импульсу, но и к многочисленным воздействиям различной природы (удар, трение, нагрев, радиация и т. д.). Низкая селективность оптических детонаторов на основе инициирующих взрывчатых веществ может приводить к их несанкционированному срабатыванию, поэтому они не получили широкого применения. Основным направлени-

ем создания оптических детонаторов в настоящее время является синтез принципиально новых взрывчатых веществ, например комплексных соединений металлов с производными тетразола [1, 2], а также введение в существующие взрывчатые вещества светочувствительных добавок [3–5]. В последнем случае исследовалась зависимость порога инициирования тэна от концентрации вводимых добавок наночастиц алюминия и карбида никеля. Показано, что полученные материалы проявляют чувствительность к лазерному воздействию на уровне 1 Дж/см² при неизменном пороге инициирования ударом [3–5].

Микроочаговая модель теплового взрыва, адаптированная к инициированию конденсированных взрывчатых веществ лазерным излучением, была сформулирована в работах [6–10]. Одним из допущений микроочаговой модели является независимость коэффициента эффективности поглощения света металлическими наночастицами в диэлектрических матрицах от длины волны излучения, размеров и природы поглощающей частицы (коэффициент эффективности поглощения принимался рав-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00534).

© Каленский А. В., Звеков А. А., Ананьева М. В., Зыков И. Ю., Кригер В. Г., Адуев Б. П., 2014.

ным единице). Для восполнения этого пробела в работе [11] проведены расчеты коэффициента эффективности поглощения света наночастицами металлов в матрицах азида серебра, свинца и тэна на длине волны 1064 нм (первая гармоника неодимового лазера).

Спектральная чувствительность инициирующих взрывчатых веществ к лазерному излучению была экспериментально исследована в работе [12]. Моделирование данной зависимости для азидов тяжелых металлов в рамках теории твердофазных цепных реакций проведено в работе [13]. В рамках теории теплового взрыва преобладает мнение, что зависимость порога инициирования от длины волны света проявляется только в области собственного поглощения вещества, тогда как в области прозрачности порог инициирования взрывного разложения слабо зависит от длины волны [12].

Бризантные взрывчатые вещества, содержащие нановключения металлов, представляют собой перспективный модельный объект для изучения теплового механизма лазерного зажигания и определения роли различных факторов, в том числе спектральных. Цель настоящей работы — экспериментальное определение критической плотности энергии инициирования тэна излучением первой и второй гармоник неодимового лазера; теоретическая оценка коэффициента эффективности поглощения наночастицами металла излучения второй гармоники неодимового лазера; расчет минимальной плотности энергии инициирования тэна излучением первой и второй гармоник неодимового лазера, сравнение с экспериментом.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Экспериментальные образцы представляли собой прессованные таблетки тэна с добавкой наночастиц алюминия (0.1 % по массе). Для подготовки образцов использовали методики, описанные в работах [3, 4]. Максимум гранулометрического распределения порошка тэна приходится на частицы размером $1 \div 2$ мкм, а порошка алюминия — на частицы размером $100 \div 120$ нм. Смесь перемешивалась в ультразвуковой ванне для получения равномерного распределения частиц по объему. Образцы прессовали гидравлическим прессом в течение 30 мин при максимальном давлении 1.8 ГПа. В результате, аналогично [3, 4], получены образцы диаметром 3 мм и толщиной 1 мм, плотностью $1.65 \div 1.76$ г/см³. Для экспериментов от-

бирали образцы плотностью 1.73 ± 0.03 г/см³ и массой 12.2 ± 0.2 мг.

Для определения критической плотности энергии инициирования образец помещали на дюралевую пластину, расположенную на массивной стальной подложке, и накрывали стеклянной пластиной толщиной 1 мм для уменьшения газодинамической разгрузки после воздействия лазерного импульса. Излучение фокусировалось на образец с помощью телескопического двухлинзового объектива, диаметр зоны облучения 2.5 мм. Энергию лазерного импульса контролировали с помощью калориметра ИМО-2Н. Для изменения энергии импульсов использовали нейтральные светофильтры. Считалось, что взрыв произошел, если отпечаток на пластине-свидетеле совпадал с размером образца.

Для получения зависимости вероятности взрыва образцов от плотности энергии инициирующего импульса 10 образцов последовательно облучали единичным импульсом заданной плотности энергии. Использовалось излучение первой (1064 нм) и второй (532 нм) гармоник неодимового лазера. Для первой гармоники критическая плотность энергии, соответствующая 50%-й вероятности взрыва, составляла $H = 1.15$ Дж/см², для второй гармоники — $H = 0.7$ Дж/см². Таким образом, тэн, содержащий наночастицы металла, более чувствителен к излучению второй гармоники неодимового лазера. Данный эффект нельзя связать с переходом от поглощения света наночастицами к поглощению матрицей, так как край собственного поглощения света кристаллами тэна находится в области 300 нм [14].

МИКРООЧАГОВАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛОГО ВЗРЫВА

В случае прессованных порошков тэна коэффициент диффузного отражения света на длине волны $\lambda = 1064$ нм составляет 0.88 [9], поэтому попадающий в образец свет претерпевает многократные отражения на границах зерен. В силу хаотичности актов отражения [9] освещенность осредняется по направлениям, что позволяет использовать в расчетах (как и в работах [6–10]) сферическую симметрию и считать включение также сферическим. Основные процессы, учитываемые в модели: нагрев наночастицы лазерным излучением, отвод тепла в энергетический материал и химическая реак-

ция экзотермического разложения взрывчатого вещества, описываются системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \\ &+ k_0 \frac{nQ}{c} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right), \quad x > R, \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= -k_0 n \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right), \quad x > R, \quad (1) \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= \alpha_1 \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad x < R, \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= 0, \quad n = 0, \quad x < R, \end{aligned}$$

с граничным условием при $x = R$

$$J - c_1 \alpha_1 \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x \rightarrow R-0} + c \alpha \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x \rightarrow R+0} = 0, \quad (2)$$

где T — температура, E — энергия активации разложения, k_0 — предэкспонент, Q — тепловой эффект реакции, k_B — постоянная Больцмана, α и α_1 — коэффициенты температуропроводности материалов матрицы и включения, R — радиус включения, c и c_1 — объемная теплоемкость материалов матрицы и включения, n — доля неразложившегося взрывчатого вещества, $J(t)$ — поглощаемая плотность мощности излучения лазерного импульса. Использовались следующие значения параметров: $c = 2.22$ Дж/(см³·К) [15], $c_1 = 2.7$ Дж/(см³·К) [16], $E = 165$ кДж/(моль·К) [17], $k_0 = 1.2 \cdot 10^{16}$ с⁻¹ [17], $\alpha = 1.1 \cdot 10^{-3}$ см²·с⁻¹ [15], $\alpha_1 = 0.97$ см²·с⁻¹, $Q = 9.64$ кДж/см³ [15, 18].

Величину $J(t)$ находили по формуле

$$J(t) = \sqrt{\pi} Q_{abs} R^2 k_i H_0 \exp(-k_i^2 t^2), \quad (3)$$

где $k_i = 8.25 \cdot 10^7$ с⁻¹ — параметр, определяющий длительность импульса (соответствует длительности импульса на полувысоте 20 нс); H_0 — осредненная плотность энергии за время единичного импульса, Дж/см²; Q_{abs} — коэффициент эффективности поглощения, равный отношению интенсивностей поглощенного и падающего на включение потоков излучения, его величина зависит как от радиуса включения, так и от длины волны излучения. Множители уравнения (3) нормируют интеграл от $J(t)$ по времени на H_0 .

Численное решение модели (1)–(3) выполнялось на сетке с переменным шагом по координате. Шаг в окрестностях включений размером $R \geq 30$ нм составлял не более 1/20 толщины прогретого за время импульса инертного вещества ($\sqrt{2\alpha/k_i}$), далее размер ячейки увеличивался по закону геометрической прогрессии таким образом, чтобы суммарная толщина слоя окружающего материала была не менее $5R$. При использованной длительности импульса длина прогрева равнялась ≈ 50 нм, размер ячеек около включения ≈ 2.5 нм. Соответственно характерное время выравнивания температуры между двумя соседними ячейками составляло $t_1 = 57$ пс. Поэтому используемая сетка достоверно описывает теплофизические процессы вплоть до температуры $E/[k_B \ln(k_0 t_1)] \approx 1500$ К. Очаг реакции формируется при значительно меньшей температуре, что позволяет использовать настоящую методику для численного решения уравнений (1)–(3). Шаг сетки внутри включения превышал шаг снаружи в $\sqrt{\alpha_1/\alpha}$ раз. Ячейка с границей раздела включение — матрица содержала как слой материала матрицы, так и слой материала включения толщиной в половину шага сетки для каждого вещества. При принятых параметрах размер ячейки во включении составлял ≈ 10 нм, что близко к толщине слоя поглощения света, меньшей 10 нм для большинства металлов. Для включений размером $20 \geq R > 10$ нм использовалась одна ячейка (10 нм) внутри включения и далее ячейка с границей раздела включение — матрица, для включений радиусом $R \leq 10$ нм — ячейка с включением и границей раздела включение — матрица. Данная методика позволяет корректно учитывать поглощение света при помощи граничного условия (2) [7].

Система обыкновенных дифференциальных уравнений, полученная после разбиения пространства на ячейки, решалась методом Рунге — Кутты 1–5-го порядков с переменным шагом по времени. Относительная погрешность на шаге интегрирования не превышала 10^{-9} , при этом интегральная относительная погрешность, оцениваемая по точности выполнения закона сохранения энергии, не превышала $2.5 \cdot 10^{-5}$.

Коэффициент эффективности поглощения сферическим включением радиуса R в рамках теории Ми рассчитывали по методике [11, 19]. Радиус включения варьировался.

Радиус наиболее опасного включения определяли следующим образом. Сначала рассчитывали коэффициент эффективности поглощения при различных радиусах металлических включений. Затем по модели (1)–(3) находили критическую плотность энергии при этих значениях радиуса. Далее проводили квадратичную интерполяцию полученных результатов для оценки положения минимума. После этого в точке предсказанного минимума вычисляли критическую плотность энергии. Процедура повторялась до тех пор, пока точность определения наиболее опасного радиуса не достигала 1 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанные нами в рамках теории Ми зависимости коэффициента эффективности поглощения излучения включениями алюминия в матрице тэна от радиуса включений для волн излучения длиной 1064 и 532 нм приведены на рис. 1. В расчетах полагали, что коэффициент преломления тэна равен $m_0 = 1.54$ и не зависит от длины волны. Коэффициент преломления алюминия на длинах волн 1064 и 532 нм составлял $m_i = 1.67 - 9.12i$ и $0.71 - 5.85i$ соответственно [20].

Кривые имеют максимум, положение которого определяется в основном длиной волны излучения. При меньших радиусах кривая спадает до нуля, причем при $R \rightarrow 0$ выполняется

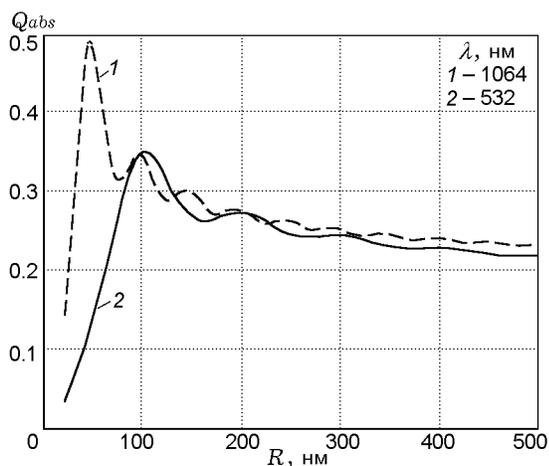


Рис. 1. Зависимость коэффициента эффективности поглощения излучения включениями алюминия от радиуса включения, рассчитанная для волн излучения различной длины

закон Рэлея. При бóльших радиусах происходит выход на плато с осцилляциями.

Влияние длины волны в рамках теории Ми связано с тем, что аргументами специальных функций, по которым ведется разложение, являются величины $\rho = 2\pi R m_0 / \lambda$ и $m_i \rho / m_0$. Если бы коэффициент преломления m_i не зависел от длины волны, то зависимости $Q_{abs}(\rho)$ совпали бы. Действительная и мнимая части m_i могут изменяться в несколько раз при изменении длины волны, что усложняет ситуацию. В случае алюминия при переходе от первой ко второй гармонике неодимового лазера действительная часть показателя преломления уменьшается в 2.4, а мнимая — в 1.6 раза [19, 20]. В результате действия обоих факторов максимум эффективности поглощения сдвигается в сторону малых диаметров включений (см. рис. 1). Для первой гармоники максимум наблюдается при диаметре включения 204 нм, а для второй — 96 нм. Кроме того, возрастает амплитуда максимума от 0.351 на длине волны 1064 нм до 0.490 на длине волны 532 нм.

На рис. 2 представлено рассчитанное распределение температуры в процессе формирования очага реакции при нагревании включения радиусом 100 нм при пороговых условиях инициирования. Полученные данные удовлетворительно согласуются с отмеченным ранее свойством модели [10]: при возбуждении

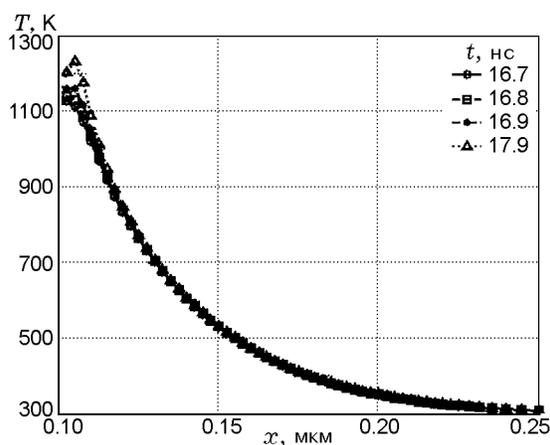


Рис. 2. Рассчитанное распределение температуры около границы включения — энергетический материал в ходе формирования очага реакции:

указанные моменты времени отсчитаны от момента достижения максимума интенсивности излучения

реакции короткими импульсами очаг возникает на некотором расстоянии от границы включения из-за большой теплопроводности последнего. Из рисунка также следует, что характерная температура, при которой в очаге происходит переход к самоускоряющемуся режиму, составляет около 1200 К. Очаг развивается за доли наносекунды в силу аррениусовской температурной зависимости константы скорости разложения и большой энергии активации.

На рис. 3 приведены рассчитанные зависимости критической плотности энергии иницирования от радиуса включений алюминия в тэне при длительности импульса 20 нс без учета особенностей поглощения света ($Q_{abs} = 1$). Минимум зависимости приходится на область радиусов 70 ÷ 80 нм, что согласуется с особенностями, отмеченными ранее в [10]. Они связаны с тем, что сечение поглощения принято равным πR^2 , а характерная теплоемкость системы включение — слой вещества матрицы представлена в виде

$$\frac{4\pi}{3} \left\{ c_1 R^3 + c \left[\left(R + \sqrt{\frac{2\alpha}{k_i}} \right)^3 - R^3 \right] \right\},$$

где $h \approx \sqrt{2\alpha/k_i}$ — толщина прогреваемого за время импульса слоя энергетического материала. В результате положение максимума на зависимости максимальной температуры нагрева от радиуса включения в инертной среде при-

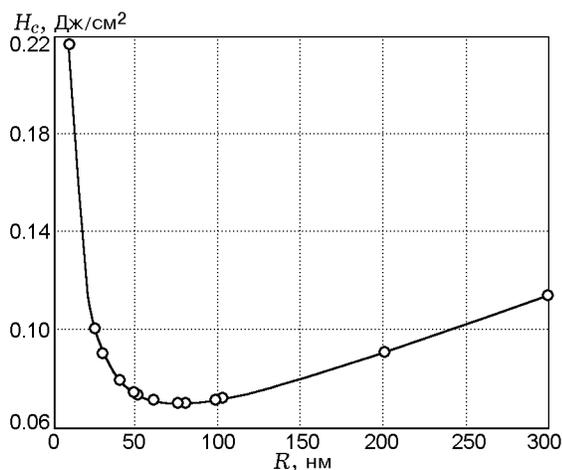


Рис. 3. Рассчитанная зависимость критической плотности энергии иницирования от радиуса включений алюминия в матрице тэна без учета эффективности поглощения

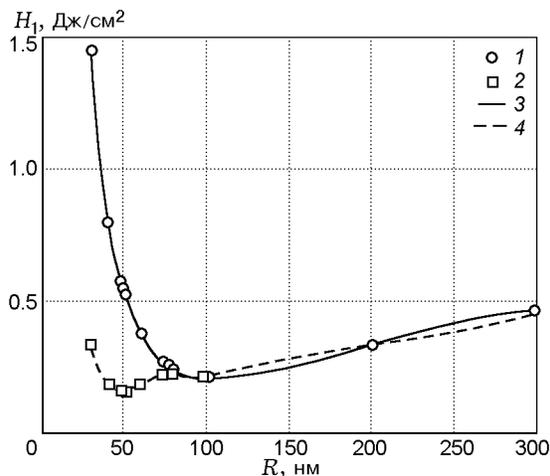


Рис. 4. Зависимость критической плотности энергии иницирования от радиуса включения алюминия в матрице тэна, рассчитанная для волн излучения длиной 1064 (1, 3) и 532 нм (2, 4):

1, 2 — численное моделирование, 3, 4 — сплайн-интерполяция

мерно соответствует минимуму на зависимости критической плотности энергии иницирования.

Критическая плотность энергии излучения, которая должна наблюдаться в эксперименте, равна отношению величин, приведенных на рис. 3 и 1: $H_1(R) = H_c(R)/Q_{abs}(R, \lambda)$. Зависимость $H_1(R)$ для наночастиц алюминия в тэне при длинах волн $\lambda = 1064$ и 532 нм приведена на рис. 4. Учет эффективности поглощения на разных длинах волн лазерного импульса приводит к двум основным эффектам. Во-первых, изменяется глубина минимума на зависимости критической плотности энергии от радиуса включения. Во-вторых, изменяется положение минимума. В случае включений алюминия наименьшая плотность энергии увеличивается с 70.8 мДж/см² (без учета коэффициента эффективности поглощения) до 206.7 мДж/см² ($\lambda = 1064$ нм) и 152.6 мДж/см² ($\lambda = 532$ нм). Положения минимумов соответствуют радиусам включений 76, 100 и 49 нм (см. рис. 4). Таким образом, модель предсказывает уменьшение критической плотности энергии при уменьшении длины волны импульсно-го излучения.

Рассчитанные минимальные плотности энергии на первой и второй гармониках неодимового лазера различаются в 1.4 раза, что хорошо согласуется с экспериментом (для первой

гармоники неодимового лазера — 1.15 Дж/см², для второй — 0.7 Дж/см²), где различие составляет 1.6 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе экспериментально измерена критическая плотность энергии лазерного иницирования тэна, содержащего наноразмерные включения алюминия, на длинах волн 1064 и 532 нм. Проведено моделирование зависимости критической плотности энергии лазерного иницирования энергетических материалов от радиуса наноразмерных металлических добавок с учетом рассчитываемого в рамках теории Ми коэффициента эффективности поглощения света. Показано, что при оценке критической плотности энергии и радиуса наиболее опасного включения следует учитывать как теплофизические, так и оптические характеристики энергетического материала и материала включения. Результаты эксперимента и расчетов качественно и количественно согласуются между собой.

Авторы благодарят В. П. Ципилева и В. М. Лисицина за интересные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

- Илюшин М. А., Целинский И. В., Смирнов А. В., Бачурина И. В., Осташев В. Б., Благовещенский В. В. Лазерное иницирование светочувствительных металлокомплексов 3-гидразино-4-амино-1,2,4-триазола // Изв. Санкт-Петербург. гос. технол. ин-та (техн. ун-та). — 2012. — № 13. — С. 56–60.
- Чернай А. В., Соболев В. В., Чернай В. А., Илюшин М. А., Длугашек А. Лазерное иницирование взрывчатых составов на основе ди-(3-гидразино-4-амино-1,2,3-триазол)-медь (II) перхлората // Физика горения и взрыва. — 2003. — Т. 39, № 3. — С. 105–110.
- Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р. Влияние добавок наночастиц алюминия на чувствительность тетранитропентаэритрита к лазерному воздействию // Хим. физика. — 2011. — Т. 30, № 3. — С. 63–65.
- Адуев Б. П., Белокуров Г. М., Нурмухаметов Д. Р., Нелюбина Н. В. Светочувствительный материал на основе смеси тэна и наночастиц алюминия // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 3. — С. 127–132.
- Адуев Б. П., Белокуров Г. М., Кречетов А. Г., Нелюбина Н. В., Нурмухаметов Д. Р. Исследование чувствительности механической смеси тетранитропентаэритрита и наночастиц Ni—C к иницированию взрыва импульсами лазера // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 68–72.
- Александров Е. И., Ципилев В. П. Исследование влияния длительности возбуждающего импульса на чувствительность азидов свинца к действию лазерного излучения // Физика горения и взрыва. — 1984. — Т. 20, № 6. — С. 104–109.
- Кригер В. Г., Каленский А. В., Звекон А. А., Зыков И. Ю., Никитин А. П. Процессы теплопереноса при лазерном разогреве включений в инертной матрице // Теплофизика и аэромеханика. — 2013. — Т. 20, № 3. — С. 375–382.
- Ассовский И. Г. Физика горения и внутренняя баллистика. — М.: Наука, 2005.
- Александров Е. И., Вознюк А. Г., Ципилев В. П. Влияние поглощающих примесей на зажигание ВВ лазерным излучением // Физика горения и взрыва. — 1989. — Т. 25, № 1. — С. 3–9.
- Буркина Р. С., Морозова Е. Ю., Ципилев В. П. Иницирование реакционно-способного вещества потоком излучения при поглощении его неоднородностями вещества // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 5. — С. 95–105.
- Кригер В. Г., Каленский А. В., Звекон А. А., Зыков И. Ю., Адуев Б. П. Влияние эффективности поглощения лазерного излучения на температуру разогрева включения в прозрачных средах // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 6. — С. 54–58.
- Лисицин В. М., Ципилев В. П., Даммам Ж., Малис Д. Влияние длины волны лазерного излучения на энергетический порог иницирования азидов тяжелых металлов // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 5. — С. 106–116.
- Кригер В. Г., Каленский А. В., Коньков В. В. Пороговая энергия иницирования азидов серебра эксимерным лазером // Материаловедение. — 2003. — № 7. — С. 2–8.
- Алукер Э. Д., Алукер Н. Л., Кречетов А. Г., Митрофанов А. Ю., Нурмухаметов Д. Р., Швайко В. Н. Лазерное иницирование тэна в режиме резонансного поглощения // Хим. физика. — 2011. — Т. 30, № 1. — С. 48–55.
- Физика взрыва / под ред. Л. П. Орленко: в 2 т. — М.: Физматлит, 2004. — Т. 1.
- Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1991.
- Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. — М.: Наука, 1971.
- Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А., Кнобель Ю. К. Термохимия нитросоединений. — М.: Наука, 1970.

19. **Зыков И. Ю.** Учет эффективности поглощения при разогреве нановключений лазерным излучением // Современные фундамент. и прикл. исслед. — 2012. — № 3(6). — С. 42–48.
20. **Андреев С. В., Губанова Л. А., Путилин Э. С.** Оптические покрытия. — СПб.: СПбГУИТМО, 2006.

Поступила в редакцию 23/III 2013 г.
