

УДК 541.124.16:541.126.2:541.128

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ТЭНА И НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ

Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, Д. Р. Нурмухаметов, Н. В. Нелюбина

Институт углекислотной и химического материаловедения СО РАН, 650099 Кемерово, iuxm@yandex.ru

Исследованы вероятность взрыва, а также давление продуктов взрывного разложения при импульсном лазерном воздействии (1060 нм, 20 нс) на образцы тэна плотностью 1.73 г/см^3 с различным содержанием наночастиц Al. Экспериментально установлено, что максимальная чувствительность и максимальное давление продуктов взрыва достигаются при массовой концентрации наночастиц 0.1 %. При этом чувствительность смеси увеличивается в ≈ 100 раз относительно образцов, не содержащих наночастиц. Наблюдаемый эффект связан с поглощением излучения непосредственно наночастицами с образованием «горячих точек», что приводит к иницированию экзотермической реакции в основном веществе. Показано, что при добавке 0.1 % Al чувствительность к удару уменьшается относительно образцов без добавки. Это позволяет рассматривать данный смесевой состав как перспективный материал для светодетонаторов.

Ключевые слова: лазер, иницирование, тэн, наноматериалы, взрыв.

ВВЕДЕНИЕ

Применение смесей взрывчатых веществ (ВВ) с различными добавками перспективно для создания новых материалов с регулируемыми эксплуатационными характеристиками.

В частности, ведутся разработки композиционных составов для детонаторов, иницируемых импульсным лазерным излучением [1–3], которые свободны от недостатков, присущих применяемым в настоящее время электродетонаторам. Последние имеют относительно высокую чувствительность к электромагнитным наводкам и зарядам статического электричества, что является фактором повышенной опасности при работе с ВВ [4–6].

Одним из способов увеличения чувствительности ВВ к лазерному воздействию является добавление к основному веществу различных материалов, поглощающих лазерное излучение. Этот способ продемонстрирован в работах [7–9], где использовались различные добавки с частицами микронного размера. Авторы трактуют свои результаты в рамках микроочаговой тепловой теории зажигания ВВ.

В последнее время интенсивно развивается синтез широкого круга материалов с нанометровым размером частиц. Такие материалы представляют интерес в качестве добавок к штатным ВВ в лазерных системах иницирования.

В наших предыдущих работах [10–13] исследованы характеристики взрывного разложения смесевых составов тэна с добавками наночастиц NiC размером ≈ 100 нм. В частности, получено увеличение чувствительности к лазерному воздействию в ≈ 40 раз при плотности образцов $\rho = 1.73 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$ с добавкой 0.3 % NiC (по массе).

В настоящей работе приведены результаты экспериментов по лазерному иницированию смеси пентаэритриттетранитрата (тэна) и наночастиц Al.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА

Для подготовки образцов использовался синтезированный нами порошок тэна с размером зерен в максимуме распределения 1.5 мкм. В качестве добавок в основном применялся порошок алюминия, изготовленный методом газофазного синтеза в Институте физики металлов УрО РАН, с размером частиц в максимуме распределения $100 \div 120$ нм [14] (далее Al(1)). Возраст порошка на момент проведения экспериментов — 3 года. Известно, что при хранении наночастицы Al покрываются оксидной пленкой. Массовое содержание оксида алюминия (Al_2O_3), рассчитанное по результатам электронно-зондового микроанализа (рентгеновская флуоресценция), выполненного при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM63901A, оснащенного спектрометром JEOL JED2400, составило

23 %. Часть экспериментов проведена с использованием порошка марки ALEXTM, изготовленного электровзрывным методом Томским ООО «Передовые порошковые технологии», с размером частиц в максимуме распределения $100 \div 120$ нм (далее Al(2)). Массовое содержание оксида алюминия — 18 %.

Образцы готовили следующим образом. В порошок тэна добавляли наночастицы Al до получения нужной концентрации. Смесь помещали в гексан и перемешивали в ультразвуковой ванне до получения равномерного распределения наночастиц в объеме смеси. После этого гексан испаряли, смесь сушили и отмеряли навеску образца массой 12 ± 0.3 мг. Образцы прессовали с применением специальной пресс-формы в медную пластину толщиной 1 мм, в центре которой имелось отверстие диаметром 3 мм. При прессовании давление поднималось в течение 30 мин до 1.8 ГПа. В результате в центре пластины получали образец плотностью, близкой к плотности монокристалла (1.73 ± 0.03 г/см³). Плотности экспериментальных образцов контролировали путем измерения геометрических размеров с помощью оптического микроскопа и взвешивания образцов на аналитических весах. Образцы, не удовлетворявшие требованиям необходимой плотности, исключались из эксперимента.

Для инициирования взрыва использовался неодимовый лазер, работающий в режиме модуляции добротности на основной частоте ($\lambda = 1060$ нм) с длительностью импульса на полувысоте амплитуды 20 нс.

Излучение с помощью линзы фокусировалось на образец в виде пятна диаметром 2.5 мм. Для контроля энергии лазера использовался калориметр ИКТ. Предварительные измерения показали, что нестабильность энергии лазера в серии из 50 импульсов составляет ± 5 %, поэтому в эксперименте энергию единичных импульсов не контролировали. Для изменения энергии импульсов варьировали напряжение накачки на усилительных каскадах лазера.

В первой серии экспериментов исследовали зависимость вероятности взрыва от плотности энергии импульса лазера. Образцы прижимали к алюминиевой подложке, которая являлась пластиной-свидетелем. Облучаемая поверхность была экранирована оптическим стеклом толщиной 1 мм, затрудняющим газодинамическую разгрузку зоны повышенного давления. За факт взрыва образца принима-

лись громкий звуковой сигнал и наличие на пластине-свидетеле следа диаметром, равным диаметру образца.

Во второй серии экспериментов изучали относительные характеристики давления продуктов взрывного разложения образцов с помощью пьезопреобразователя на базе керамики ЦТС-19, сигнал которого, пропорциональный скорости изменения давления dP/dt , регистрировался осциллографом TDS 3032B. Зависимость увеличения давления от времени получена путем численного интегрирования экспериментальных осциллограмм. Техника и методика эксперимента по измерению импульсного давления подробно описаны в [10, 12].

В третьей серии экспериментов проводили испытания образцов тэна и смесевых составов тэна с наночастицами Al на чувствительность к удару.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты с образцами, не содержащими наночастиц Al, показали, что воздействие лазерным излучением с максимально возможной в условиях эксперимента плотностью энергии (90 Дж/см²) не приводит к взрыву, но образуется кратер на поверхности.

В экспериментах с образцами тэна, содержащими добавки Al, выявлена возможность инициирования взрыва. Была измерена зависимость вероятности взрыва образцов, содержащих 0.025; 0.1; 0.3; 1 % Al(1) (по массе), от плотности энергии иницирующего импульса. При фиксированной плотности энергии последовательно облучали единичным импульсом 10 образцов и определяли вероятность взрыва. Результаты представлены на рис. 1.

На рис. 2 (кривая 1) приведена зависимость критической плотности излучения H_{cr} , соответствующей 50%-й вероятности взрыва, от содержания Al в образцах, построенная по данным рис. 1. Из рис. 2 следует, что оптимальная массовая концентрация, при которой чувствительность к лазерному излучению максимальна, составляет 0.1 %, а порог взрывного разложения — $H_{cr} \approx 1.4$ Дж/см², причем этот результат хорошо воспроизводится в опытах с образцами, изготовленными из другой партии смеси с аналогичным содержанием алюминия.

Использование порошка марки ALEXTM с оптимальной концентрацией наночастиц дает несколько большее значение порога $H_{cr} \approx$

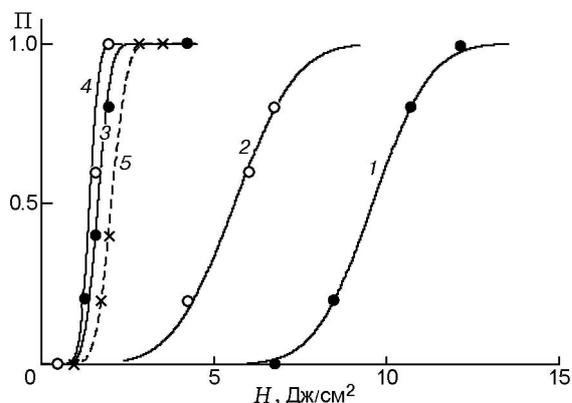


Рис. 1. Зависимость вероятности взрыва от плотности энергии инициирующего импульса при различных массовых концентрациях наночастиц Al в образце:

Al(1): 1 — 0.025 %, 2 — 1 %, 3 — 0.3 %, 4 — 0.1 %;
Al(2): 5 — 0.1 %

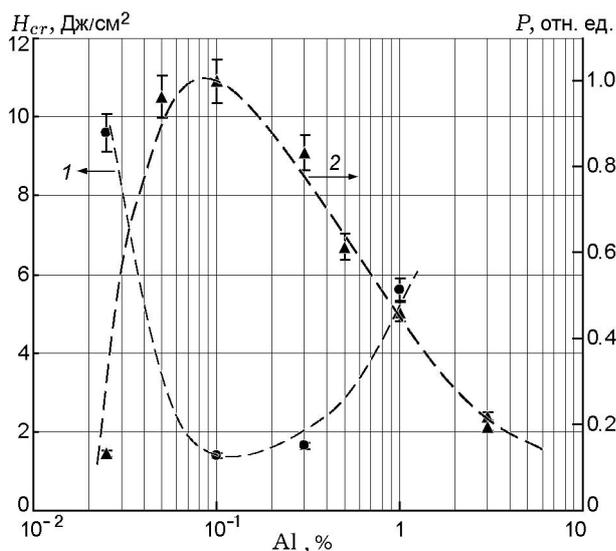


Рис. 2. Зависимости пороговой плотности энергии инициирования H_{cr} (кривая 1) и амплитуды давления P , создаваемого продуктами взрывного разложения тэна (кривая 2), от содержания наночастиц Al(1) в образцах (доверительный интервал указан при доверительной вероятности $\alpha = 0.95$ в серии из 10 испытаний)

2 Дж/см² (кривая 5 на рис. 1), хотя размеры частиц этого порошка одинаковы с порошком, изготовленным методом газофазного синтеза. Для выяснения причины различия значений критической плотности излучения была измерена удельная поверхность обоих типов порошков методом ВЕТ. Для Al(1) получено $S_{уд} = 26 \text{ м}^2/\text{г}$, для Al(2) — $S_{уд} = 14 \text{ м}^2/\text{г}$. С на-

шей точки зрения, увеличение чувствительности образцов с добавкой Al(1) относительно образцов с добавкой Al(2) связано с большей удельной поверхностью и, следовательно, большей площадью контакта наночастиц с тэном, несмотря на несколько меньшее содержание активного алюминия.

В следующей серии экспериментов с помощью пьезоакустического преобразователя измеряли скорость изменения давления продуктов взрыва. Использовались образцы с содержанием наночастиц Al(1) 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1 и 3 %. Все эксперименты выполнены при плотности энергии импульса лазера 45 Дж/см², соответствующей вероятности взрыва $\Pi = 0.99$ для всех типов образцов. Для каждой концентрации Al проведено 10 испытаний. Некоторые осциллограммы сигналов с пьезоакустического преобразователя представлены на рис. 3.

В результате численного интегрирования этих осциллограмм получена зависимость давления от времени (рис. 4).

На рис. 2 (кривая 2) представлена зависимость амплитуды давления продуктов взрыва P от содержания Al в образцах, полученная в результате обработки всех экспериментальных осциллограмм. Характерно, что максимальная амплитуда давления продуктов химической реакции достигается при оптимальной концентрации наночастиц в образце, когда критическая плотность излучения H_{cr} принимает минимальное значение. Подробный анализ осциллограмм и профилей давления про-

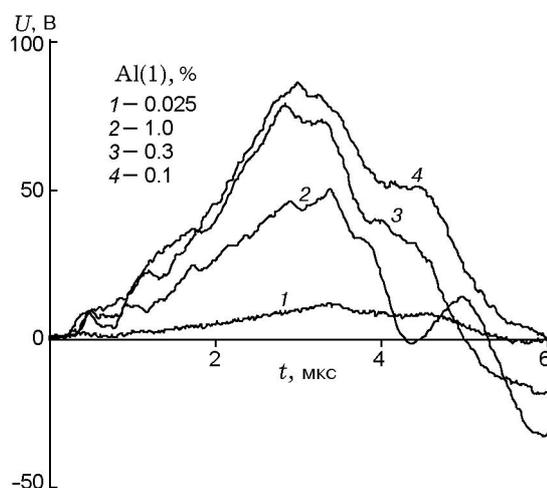


Рис. 3. Осциллограммы акустического сигнала от смеси тэна с наночастицами Al(1) при лазерном воздействии

дуктов взрыва выполнен в работах [10, 12]. Таким образом, при оптимальной концентрации Al наблюдается максимальная полнота взрыва образца.

Анализ экспериментальных результатов показал, что применение в качестве добавок наночастиц Al(1) увеличивает чувствительность к лазерному воздействию почти в четыре раза по сравнению со смесью тэна и NiC, содержащей оптимальную концентрацию наночастиц [11]. Оценка по эмпирической формуле из [15], полученной на основе экспериментальных результатов этой же работы, дает для тэна при $\rho = 1.73 \text{ г/см}^3$ значение $H_{cr} \approx 170 \text{ Дж/см}^2$. Таким образом, чувствительность к лазерному воздействию смесей с оптимальной концентрацией Al(1) возрастает в ≈ 100 раз относительно чистого тэна.

Поскольку коэффициент поглощения тэна на длине волны лазерного излучения мал ($\alpha \approx 0.1 \text{ см}^{-1}$ [16]), можно предположить, что в результате поглощения лазерного излучения наночастицы Al нагреваются до высокой температуры с образованием «горячих точек» и очагов химического разложения в их окрестности. Возможно также плавление наночастиц Al или даже испарение, как это предполагается в [7]. При этом должно протекать экзотермическое окисление Al и выделяться дополнительная энергия, что способствует более эффективному зажиганию тэна, нежели при использовании наночастиц NiC. При достижении критической плотности очагов химического разложения происходит взрыв образца.

Зависимости величин H_{cr} и P от содержания Al в образце можно объяснить следующим образом. В работе [17] приведена формула для оценки размеров наиболее разогреваемых частиц при поглощении лазерного излучения:

$$r = \sqrt{\frac{3t_1\lambda}{\rho_1 C_1}}, \quad (1)$$

где r — радиус включения, t_1 — длительность лазерного импульса, λ — теплопроводность тэна, ρ_1 — плотность алюминия, C_1 — теплоемкость алюминия. Расчет при $t_1 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, $\lambda = 0.25 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, $\rho_1 = 2.7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $C_1 = 10^3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$ дает величину $r \approx 75 \text{ нм}$. Таким образом, размеры частиц использованного нами порошка алюминия близки к оптимальным для лазерного зажигания тэна, чем и объясняется значительное снижение поро-

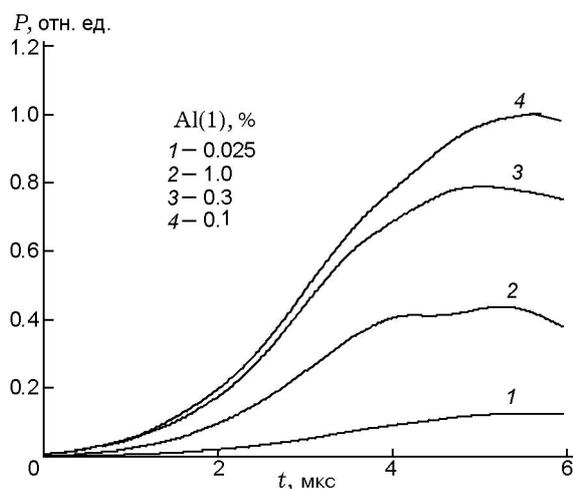


Рис. 4. Зависимость давления P от времени после воздействия импульса лазера для смесей тэна с наночастицами Al(1)

вой плотности энергии инициирования взрывного разложения.

В связи с этим наличие оптимальной концентрации наночастиц можно объяснить следующим образом. При перемешивании смеси и дальнейшем прессовании образца наночастицы располагаются по границам зерен поликристалла тэна. Увеличение массовой концентрации в интервале $0 \div 0.1 \%$ ведет к росту числа частиц, способных превратиться в «горячую точку» при поглощении лазерного излучения. При увеличении содержания алюминия в образцах выше оптимального повышается вероятность скопления частиц в близко расположенных точках пространства. Это приводит к укрупнению включения и к менее эффективному нагреву при увеличении размера выше оптимального, оценка которого дается формулой (1).

Использование исследованных образцов в качестве материала для светодетонатора перспективно только в том случае, если применяемая добавка, по крайней мере, не увеличивает чувствительность смеси к удару по сравнению с основным материалом (в данном случае — тэном). Поэтому в настоящей работе проведено испытание образцов на чувствительность к удару. Процедура подготовки смесевых составов аналогична описанной выше. Образцы изготавливали методом прессования, их характерные размеры $\varnothing 3 \times 1 \text{ мм}$, плотность $\rho = 1.73 \text{ г/см}^3$. Образцы устанавливали на стальную плиту так, что их боковые поверх-

ности и поверхность со стороны падения груза оставались свободными. Груз массой 2 кг сбрасывали с высоты 50 см. Взрыв идентифицировали по громкому звуковому сигналу и световой вспышке.

Исследовали образцы, не содержавшие наночастиц, а также образцы с содержанием Al(1) 0.1, 0.5, 1, 3 и 10 %. Для каждого типа образцов проведено 25 испытаний. Вероятность взрыва определяли как отношение числа взорвавшихся образцов к общему числу образцов в серии. Результаты представлены в таблице. Видно, что зависимость вероятности взрыва Π от содержания алюминия в образцах имеет немонотонный характер. Поскольку метод определения чувствительности к удару, как правило, дает достаточно большой раз-

брос значений от испытания к испытанию даже при строгом соответствии ГОСТ 4545, можно утверждать, что добавка алюминия в количестве $0 \div 3$ % к порошку тэна не приводит к увеличению чувствительности композитного материала. Тем не менее были выполнены дополнительные эксперименты по определению вероятности взрывов для образцов, не содержащих алюминия, а также с добавкой 0.1 % алюминия в зависимости от высоты падения груза. Результаты представлены на рис. 5, каждой точке соответствуют 10 испытаний. Эти результаты коррелируют с данными таблицы. Таким образом, минимальной чувствительности к удару соответствует максимальная чувствительность к лазерному излучению, что свидетельствует о различии инициирования взрыва лазерным и ударным воздействием.

В работах [18, 19] исследовалась механическая чувствительность металлизированных ВВ на примере октогена и гексогена с добавками микронных частиц и наночастиц Al. Показано, что нанокompозиты и механические смеси ВВ с нанодисперсным алюминием характеризуются исключительно высокой чувствительностью по сравнению с составами, содержащими порошок металла микронного размера. Возрастание чувствительности объяснено в [18, 19] дополнительным энерговыделением тепла при химическом взаимодействии компонентов в очагах механического разогрева.

Приведенные нами результаты экспериментов не противоречат выводам автора [18, 19] при изучении образцов тэна с добавками Al выше 3 %. Однако образцы с содержанием Al менее 3 % в работах [18, 19] не исследовались. Объяснение наблюдаемого эффекта может быть следующим. Принято считать, как, например, в [20], что при ударных воздействиях на пористые образцы происходит сжатие газовых включений до высоких давлений, что вызывает их нагрев и инициирование химической реакции. При этом газовые включения размером менее определенного критического значения химическую реакцию не инициируют [20]. Если предположить, что эффективный размер газового включения за счет попадания в него наночастиц Al уменьшается, то данный механизм работает менее эффективно, в частности при добавке 0.1 % Al. Напротив, нагрев наночастицы лазерным излучением вызывает эффективное инициирование химической реакции, как следует из наших экспе-

Зависимость вероятности взрыва от содержания наночастиц алюминия в образцах при ударном воздействии

| Al, % | Π |
|-------|-------|
| 0 | 0.75 |
| 0.1 | 0.35 |
| 0.5 | 0.45 |
| 1 | 0.65 |
| 3 | 0.9 |
| 10 | 1 |

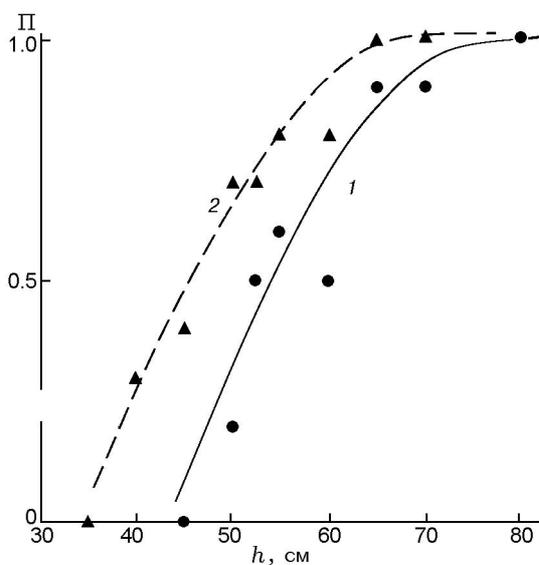


Рис. 5. Зависимость вероятности взрыва от высоты падения груза:

1 — для образцов, содержащих 0.1 % наночастиц Al(1), 2 — для «чистых» образцов тэна

риментов. При увеличении концентрации наночастиц сверх 3 % ситуация меняется. Проявляются эффекты, рассмотренные в [18, 19], приводящие к увеличению чувствительности к удару. Для лазерного воздействия, напротив, скопление наночастиц в близко расположенных точках пространства ведет к менее эффективно нагреву и повышению пороговой плотности энергии инициирования взрыва. Приведенные рассуждения имеют общий характер, и требуется анализ специалистов-теоретиков.

Что касается экспериментальной задачи данной работы, то можно сделать вывод, что смесевой состав тэна с 0.1 % Al перспективен для разработки светодетонаторов с повышенной безопасностью к ударным нагрузкам.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Илюшин М. А., Целинский И. В., Чернай А. В.** Светочувствительные взрывчатые вещества и составы и их инициирование лазерным импульсом // Рос. хим. журн. — 1997. — Т. 41, вып. 2. — С. 81–85.
2. **Чернай А. В., Соболев В. В., Чернай В. А., Илюшин М. А., Даугашек А.** Лазерное инициирование 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.
3. **Илюшин М. А., Целинский И. В., Угрюмов И. А.** Влияние добавок ультрадисперсных частиц углерода на порог лазерного инициирования полимерсодержащего светочувствительного взрывчатого состава // Хим. физика. — 2005. — Т. 24, № 10. — С. 49–56.
4. **Salas J., Tibbitts E., Kalembe S.** Development of laser-ignited actuator // AIAA Paper № 4434. — 2003.
5. **Salas J., Tibbitts E., Kalembe S.** Development of a laser initiated actuator // AIAA Paper № 4339. — 2002.
6. **Ewick D. W.** Laser initiated detonator-recent developments // AIAA Paper № 2887. — 1997.
7. **Иоффе В. Б., Долголаптев А. В., Александров В. Е., Образцов А. П.** Воспламенение алюминийсодержащих конденсированных систем лазерным моноимпульсным излучением // Физика горения и взрыва. — 1985. — Т. 21, № 3. — С. 51–55.
8. **Александров Е. И., Вознюк А. Г., Цицилев В. П.** Влияние поглощающих примесей на зажигание ВВ лазерным излучением // Физика горения и взрыва. — 1989. — Т. 26, № 1. — С. 3–9.
9. **Александров В. Е., Долголаптев А. В., Иоффе В. Б., Ковальчук В. М., ЛевинБ. В., Образцов А. П.** Исследование особенностей воспламенения конденсированных сред с поглощающими добавками при концентрированном подводе лучистой энергии // Физика горения и взрыва. — 1983. — Т. 19, № 4. — С. 17–20.
10. **Адуев Б. П., Белокуров Г. М., Кречетов А. Г., Нелюбина Н. В., Нурмухаметов Д. Р.** Исследование взрывной чувствительности механической смеси тетранитропентаэритрита и наночастиц Ni—C к инициированию взрыва импульсами лазера // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 68–72.
11. **Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Пузынин А. В.** Влияние добавок наночастиц монокарбида никеля на чувствительность тетранитропентаэритрита к лазерному воздействию // Хим. физика. — 2009. — Т. 28, № 11. — С. 50–53.
12. **Адуев Б.П., Белокуров Г. М., Нурмухаметов Д. Р., Пузынин А. В.** Давление продуктов взрывного разложения смеси тетранитропентаэритрита и наночастиц монокарбида никеля при импульсном лазерном инициировании // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 1. — С. 70–74.
13. **Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Пузынин А. В.** Лазерное инициирование смеси тэна с наночастицами NiC при повышенных температурах // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 5. — С. 71–75.
14. **Yermakov A. E., Uimin M. A., Galakhov V. R., et al.** Structure and surface states of Cu—O based nanocrystalline powders // J. Metastab. Nanocryst. Mater. — 2005. — V. 24–25. — P. 43–48.
15. **Баржанов В. И., Зинченко А. Д., Сдобнов В. И., Токарев Б. Б., Погребов А. И., Волкова А. А.** Лазерное инициирование тэна // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 4. — С. 113–119.
16. **Алукер Э. Д., Алукер Н. Л., Белокуров Г. М. и др.** Эффективность лазерного инициирования и спектры поглощения тэна // Хим. физика. — 2010. — Т. 29, № 1. — С. 49–52.
17. **Ассовский И. Г.** Физика горения и внутренняя баллистика. — М.: Наука, 2005.
18. **Теселкин В. А.** Механическая чувствительность ультрадисперсных металлизированных ВВ // XIII Симпозиум по горению и взрыву. — Черногоровка, 2005. — С. 165.
19. **Теселкин В. А.** Влияние размера частиц компонентов на механическую чувствительность металлизированных взрывчатых веществ // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 8. — С. 43–52.
20. **Holian V. L., German T. C., Maillet J. V., White G. T.** Atomic mechanism for hot spot initiation // Phys. Rev. Lett. — 2002. — V. 89, N 28. — P. 285501-1–285501-4.

Поступила в редакцию 11/V 2011 г.