

УДК 544.454

DOI: 10.15372/KhUR20150213

Модификация свойств взрывчатых материалов добавками нанодисперсных энергоемких металлических частиц

Б. П. АДУЕВ¹, Д. Р. НУРМУХАМЕТОВ¹, А. А. ЗВЕКОВ¹, А. В. КАЛЕНСКИЙ², А. П. НИКИТИН¹

¹Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

²Кемеровский государственный университет, ул. Красная, 6, Кемерово 650043 (Россия)

Аннотация

Представлен обзор работ авторов на протяжении последних пяти лет, которые посвящены исследованию порогов взрывчатого разложения компаундов на основе тэна и ультрадисперсных частиц различного сорта в зависимости от содержания включений в экспериментальных образцах при воздействии первой гармоникой лазера. Проведены эксперименты на образцах с содержанием Al 0.1 мас. % при инициировании второй гармоникой лазера. Установлено, что инициирование взрыва осуществляется в результате поглощения света включениями с нагревом до высокой температуры, а не в результате оптического пробоя. Проведены эксперименты с различным соотношением Al/Al₂O₃ в отдельной частице, которые показали доминирование процессов поглощения света. Исследованы сравнительные характеристики чувствительности к удару “чистого” тэна и образцов тэна с различным содержанием ультрадисперсных частиц Al.

Ключевые слова: лазер, тетранитропентаэритрит, наночастицы, рассеяние света, светодетонатор

ВВЕДЕНИЕ

Разработка смесевых составов на основе бризантных взрывчатых веществ (ВВ) и включений различных нано- и ультрадисперсных материалов актуальна для создания конструкций детонаторов штатных ВВ, инициируемых лазерными импульсами. Такие детонаторы могут найти применение в промышленности и специальной технике. Светодетонаторы имеют ряд преимуществ перед применяемыми в настоящее время электродетонаторами. Замена инициирующего ВВ из состава детонатора модифицированным бризантным, которое сохраняет свойства ВВ, но обладает высокой чувствительностью к лазерным импульсам, открывает перспективы для получения относительно недорогих компактных источников лазерного излучения, которые могут найти широкое промышленное применение [1–3].

Фундаментальный аспект проблемы представляет собой исследование механизма лазерного инициирования ВВ. Это сложная междисциплинарная задача, которая до сих пор не нашла окончательного решения. Согласно литературным данным, инициирование взрыва ВВ при воздействии лазерных импульсов может происходить в результате оптического пробоя [4] или за счет теплового взрыва в микроочагах [5]. В последнее время также предложен механизм фоторезонансного инициирования, эффективность которого можно повысить за счет введения светорассеивающих включений в ВВ с целью увеличения пробега фотонов в материале [6, 7].

Эксперименты с использованием лазерного инициирования смесевых составов на основе ВВ с ультрадисперсными включениями позволят определить, какой из этих трех механизмов доминирует.

В настоящей работе проведен обзор и систематизированы исследования авторского коллектива [8–21], включающие следующие направления: 1) исследование порогов лазерного инициирования смесевых составов на основе тэна и ряда включений ультрадисперсных размеров; 2) установление доминирующего механизма поглощения световой энергии исследованными материалами; 3) определение возможности применения их в качестве материалов для светодетонаторов.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовались поликристаллы с различными добавками (смесевые составы) с плотностью $\rho = (1.73 \pm 0.03) \text{ г/см}^3$, изготовленные методом прессования из порошка тэна с характерными размерами 1–2 мкм. В качестве добавок использовались порошки алюминия (100 нм), Ni (280 нм), Co (1 мкм, агломерат из наночастиц $150 \times 50 \times 20 \text{ нм}$), Al–C (220 нм), наноструктурированный углеродный материал Kemerit® (1 мкм). Инициирование взрыва образцов осуществлялось на установке на базе YAG:Nd³⁺-лазера, работающего в режиме модулированной добротности (длительность импульса 14 нс, длина волны на основной частоте 1.064 мкм, максимальная энергия в импульсе на основной частоте 1.54 Дж, вторая гармоника 0.532 нм, энергия в импульсе 0.82 Дж).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ И ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПАУНДОВ

Исследованы пороги взрывчатого разложения компаундов на основе тэна и ультрадисперсных частиц различного сорта в зависимости от содержания включений в экспериментальных образцах при воздействии первой гармоникой лазера: Al, изготовленных газозаполненным и электровзрывным методами, Ni, Co, механокомпозиата Ni–C, Al–C, наноструктурированного углеродного материала Kemerit®.

Проведены эксперименты на образцах с содержанием Al 0.1 мас. % при инициировании второй гармоникой лазера. Установлено, что инициирование взрыва осуществляется в

результате поглощения света включениями с нагревом до высокой температуры, а не в результате оптического пробоя.

Чтобы выяснить, какие процессы (рассеяния или поглощения света) преобладают при инициировании ВВ лазерным излучением, проведены эксперименты с различным соотношением Al и Al₂O₃ в отдельной частице. Установлено, что доминирующую роль играют процессы поглощения света.

Исследованы сравнительные характеристики чувствительности к удару “чистого” тэна и образцов тэна с различным составом ультрадисперсных частиц Al.

Зависимость порогов взрывчатого разложения компаундов от концентрации включений

Исследована зависимость вероятности взрывов для образцов с определенным содержанием включений (рис. 1). По кривым вероятности взрывов определялась критическая энергия инициирования $H_{кр}$, соответствующая 50 % вероятности взрыва для образцов с различным содержанием включений (рис. 2). Минимальные пороги инициирования $H_{кр}$ при оптимальной концентрации включений для исследованных смесевых составов приведены в табл. 1. Отметим, что инициирование образцов тэна, не содержащего включений, не удается достичь при максимальной плотнос-

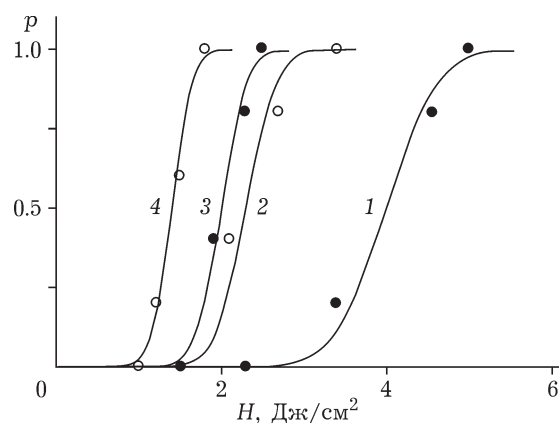


Рис. 1. Кривые вероятности взрыва с различным содержанием частиц никеля в образце, мас. %: 1 (1), 0.3 (2), 0.025 (3), 0.1 (4). H – плотность энергии лазерного излучения, падающего на образец.

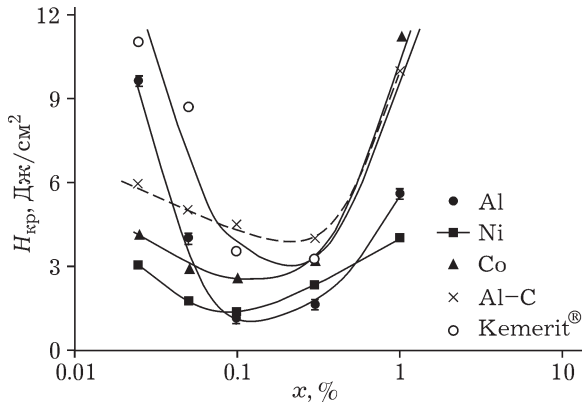


Рис. 2. Пороги инициирования $H_{кр}$ для образцов с различным содержанием наночастиц x .

ти энергии, доступной для данного лазера ($H = 120 \text{ Дж/см}^2$). Таким образом, согласно экспериментальным данным, чувствительность к лазерному воздействию, например, для включений алюминия выросла более чем на два порядка. Как следует из данных табл. 1, среди исследованных материалов в качестве добавки наиболее перспективен алюминий.

В работах [18, 21] проведен анализ результатов для включений металлов в рамках микроочаговой теории зажигания с учетом результатов работы [10], в которой рассчитан коэффициент эффективности поглощения светом $Q_{abs}(r) = \sigma(r)/\sigma_{геом}$, где r – радиус включения, σ – истинное сечение поглощения света включением, $\sigma_{геом}$ – геометрическое сечение поглощающего включения. Согласно [10], расчетное значение Q_{abs} в максимуме распределения наночастиц для Al равно 0.19, для Ni – 0.82, т. е. поглощение света включениями Ni должно быть гораздо эффективнее, но $H_{кр}(Al) < H_{кр}(Ni)$. По-видимому, для различных материалов необходимо оперировать не величиной Q_{abs} , а непосредственно коэффици-

ТАБЛИЦА 1

Минимальные пороги инициирования $H_{кр}$ при оптимальной концентрации различных включений для исследованных смесевых составов

Параметры	Al	Al-C	Kemerit®	Ni	Co
$H_{кр}$, Дж/см ²	1.15	4.0	3.2	1.4	2.5
Содержание, мас. %	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1

ентом поглощения k . В работе [21] получено выражение

$$k = \frac{3}{4} \chi \frac{\rho_0 Q_{abs}(r)}{\rho_d r}$$

где χ – массовая доля добавки включения; ρ_0 – плотность образца; ρ_d – плотность частицы включения; r – радиус включения.

Заимствуя значения $Q_{abs}(r)$ из [10], $\rho_{Ni} = 8.9 \text{ г/см}^3$, $\rho_{Al} = 2.7 \text{ г/см}^3$, $\rho_0 = 1.73 \text{ г/см}^3$, $\chi = 10^{-3}$, мы рассчитали зависимость $k(r)$ (рис. 3). Для размеров частиц в максимуме распределения $r_{Al} = 50 \text{ нм}$, $r_{Ni} = 140 \text{ нм}$. Из данных рис. 3 с учетом $\chi_{Al} = \chi_{Ni}$ определили, что отношение $k_{Al}/k_{Ni} = 1.6$. Таким образом, коэффициент поглощения включений наночастиц Al больше по сравнению с включениями Ni.

В рамках модели большему коэффициенту поглощения должен соответствовать меньший порог зажигания. В нашем случае $H_{Ni}^{k2}/H_{Al}^{k1} = 1.2$, что согласуется на качественном уровне с предлагаемой моделью. Для более точных оценок следует учитывать ряд факторов: распределение частиц по размерам, температуру нагрева индивидуальной частицы, зависимость теплофизических характеристик от температуры, отличие от сферической формы и т. д., – что требует дальнейших теоретических расчетов.

Из приведенной модели следует, что для выбора металлов, которые могут дать наименьшие значения $H_{кр}$, необходимо провести расчеты $Q_{abs}(r)/(r\rho_d)$, выбрать оптималь-

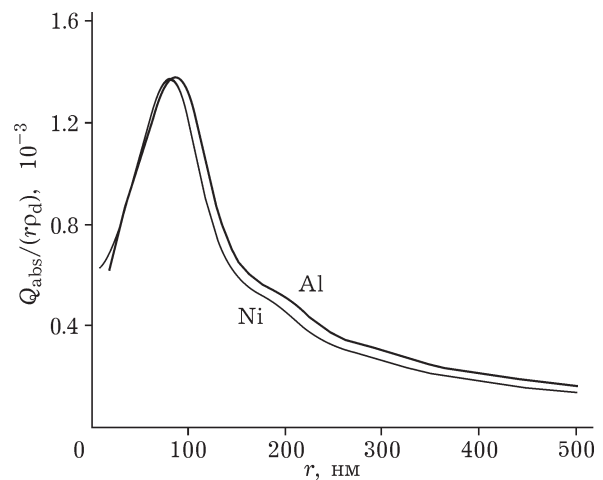


Рис. 3. Зависимость $Q_{abs}/(r\rho_d)$ от радиуса включений в матрице тэна.

ные значения этой величины, синтезировать наночастицы соответствующих размеров и экспериментально определить соответствующие значения χ .

Пороги инициирования для Al-C и наноструктурированного материала Kemerit превышают таковые для металлов (см. табл. 1). Теоретический расчет Q_{abs} и применение вышеописанных методик невозможно, так как для этих материалов неизвестен комплексный показатель преломления. В работах [11, 17] обсуждаются причины более высоких порогов взрывчатого разложения материалов, содержащих углерод. Однако для ответа на этот вопрос необходимо провести детальные эксперименты с расширением круга углеродных материалов, вариации их размеров, экспериментальных измерений коэффициентов поглощения и т. д.

На примере смесового состава, содержащего алюминий, исследовано влияние длины волны излучения лазера на порог взрывчатого разложения [12, 18]. Эксперимент проводился по той же схеме, но при воздействии второй гармоникой лазера. Оптимальная концентрация включений, как и на первой гармонике, составила 0.1 мас. % Al. Для сравнения на рис. 4 представлены кривые зависимости вероятности взрывов для первой и второй гармоник от плотности энергии лазерных импульсов. Видно, что критическая плотность энергии для первой гармоник $H(\omega_1) = 1.15 \text{ Дж/см}^2$, для второй – $H(\omega_2) = 0.7 \text{ Дж/см}^2$, т. е. почти на 40 % меньше.

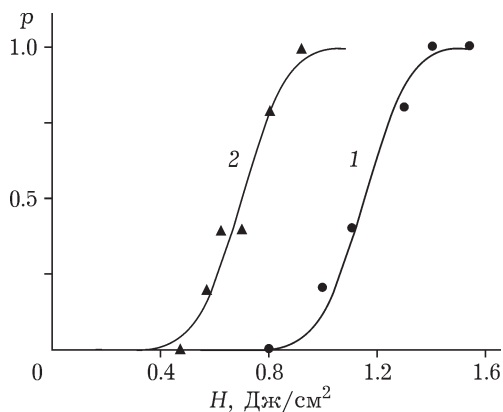


Рис. 4. Зависимость вероятности взрывчатого разложения p от плотности энергии лазерного излучения H при инициировании первой (1) и второй (2) гармоникой. Содержание алюминия в образцах 0.1 мас. %.

Результаты экспериментов по инициированию смесевых составов на основе тэна и алюминия первой и второй гармониками неодимового лазера позволяют исключить модель оптического пробоя в качестве доминирующего механизма инициирования взрыва. Действительно, критическую напряженность поля $E_{\text{кр}}$, при которой происходит пробой при воздействии лазерных импульсов, можно описать формулой [22]

$$E_{\text{кр}} = E_{\text{кр}}^0(0)\sqrt{1 + \omega^2\tau^2}$$

где $E_{\text{кр}}^0(0)$ – напряженность поля пробоя диэлектрика в статическом электрическом поле, В/м; ω – частота лазерного излучения, с⁻¹; τ – время релаксации импульса электрона в кристалле, которое в случае ионных кристаллов может быть чрезвычайно малым ($\tau \approx 10^{-15}$ с).

В случае $\omega^2\tau^2 \ll 1$ зависимость $E_{\text{кр}}$ от частоты лазерного излучения отсутствует, в случае $\omega^2\tau^2 \approx 1$ $E_{\text{кр}}(\omega_2) > E_{\text{кр}}(\omega_1)$. Объемная плотность поглощенной энергии (в Дж/см³) в образце $W_{\text{кр}} \sim H_{\text{кр}}$. С другой стороны, $W_{\text{кр}} = (\epsilon\epsilon_0 E_{\text{кр}}^2)/2$, следовательно, в случае инициирования химической реакции в результате оптического пробоя образца $H_{\text{кр}}(\omega_2) = H_{\text{кр}}(\omega_1)$. В эксперименте наблюдается противоположный результат.

Более предпочтителен, на наш взгляд, второй вариант, связанный с поглощением света оптическими неоднородностями и их нагревом до очень высоких температур – “горячих точек”, в окрестности которых инициируется химическая реакция. Доводы и некоторые расчеты, свидетельствующие в пользу этого механизма, приводятся в [18].

Зависимость порогов взрывчатого разложения от соотношения Al/Al₂O₃ в наночастице

В работе [13] проведено экспериментальное исследование порогов взрывчатого разложения смесевых составов на основе тэна и наночастиц Al при лазерном инициировании первой гармоникой в зависимости от массового соотношения ядро – оболочка (Al/Al₂O₃). Известно, что наночастицы алюминия покрыты оболочкой из оксида алюминия (Al₂O₃), которая по мере хранения увеличивается. (Влияние этой оболочки на взрывчатые характеристики смесевых составов, содержащих включения алюминия, до сих пор не исследовалось.)

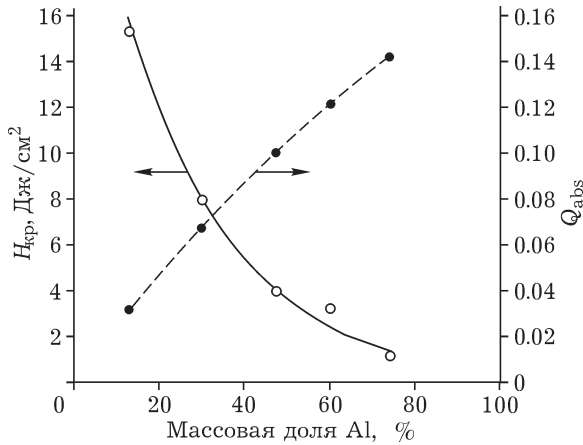


Рис. 5. Зависимости порога инициирования взрывчатого разложения $H_{кр}$ и коэффициента эффективности поглощения света Q_{abs} от концентрации алюминия в наночастице.

В исходных образцах содержание Al в наночастице измерялось с помощью приставки Jeol JED 2400 к электронному микроскопу Jeol JSM63901A. Полученная величина равна $\chi = 74\%$ по массе на наночастицу. (Порошок хранился в течение 5 лет.) Дальнейшая процедура модификации содержания Al в системе ядро – оболочка проводилась с помощью частичного отжига в дериватографе. Порошок Al помещался в дериватограф и нагревался со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Контролировалось увеличение массы за счет окисления Al, и при достижении заданной величины нагрев прекращался. Процедура повторялась с новой партией порошка с нагревом до более высокой температуры и т. д. В результате получены наночастицы с содержанием металла 60, 47, 30 и 13 %. Измерение распределения по размерам полученных частиц по снимкам, сделанным на электронном микроскопе, показало, что в погрешности измерений распределение незначительно отличается от исходных частиц. Полученные порошки использовались для изготовления экспериментальных образцов.

Исследована зависимость вероятности взрыва образцов от плотности энергии инициирующего импульса и определена критическая плотность энергии импульса, соответствующая 50 % вероятности взрыва $H_{кр}$ (рис. 5). Видно, что при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$ содержание металла в наночастице уменьшается с 74 до 13 % (т. е. полного превращения частиц в Al_2O_3 достичь не удалось), при этом порог взрывчатого разложения повышается в 12.5 раза.

Включения с различной толщиной оксидной оболочки относятся к типу ядро – оболочка. В рамках модифицированной теории авторами работы [8] рассчитана величина Q_{abs} для наночастиц с различным массовым соотношением $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [13]. Из данных рис. 5 следует, что по мере увеличения доли окисленного алюминия в наночастице ее способность к поглощению света ухудшается. Уменьшение Q_{abs} сопровождается увеличением значения $H_{кр}$ (см. рис. 5). Энергия, поглощаемая включением, пропорциональна Q_{abs} . Соответственно, чем выше Q_{abs} , тем выше предполагаемая температура первичного очага реакции при одинаковых плотностях энергии излучения и радиусе включения. Таким образом, наблюдаемый ход экспериментальных и теоретических зависимостей служит дополнительным подтверждением микроочаговой концепции лазерного инициирования тэна, содержащего наноразмерные добавки металлов.

Исследование оптических характеристик методом фотометрического шара и оптико-акустическим методом

Для выяснения механизма поглощения света смешевыми составами проведена серия экспериментов методом фотометрического шара с использованием стационарного источника света с $\lambda = 643\text{ нм}$.

В первой серии экспериментов использовались образцы с содержанием включений 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15 и 0.2 мас. %; толщина образцов составляла $(0.13 \pm 0.01)\text{ мм}$. Оп-

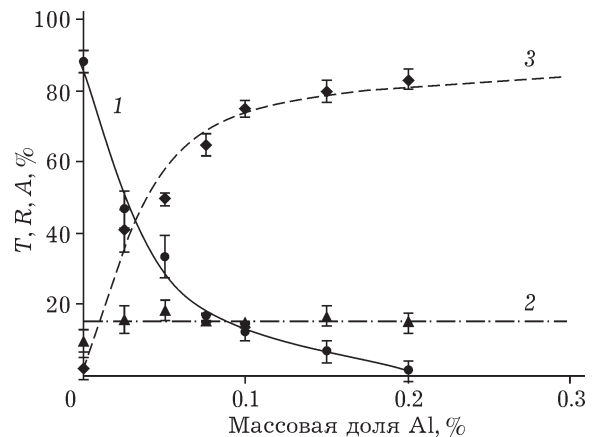


Рис. 6. Зависимость доли пропущенной энергии T (1), отраженной и рассеянной энергии R (2) и поглощенной энергии A (3) от концентрации алюминия в образце.

ределялись доли отраженной и рассеянной энергии R , пропущенной энергии T и поглощенной энергии A , равной $1 - T - R$.

Результаты измерений, усредненные по пяти образцам для различных концентраций включений, представлены на рис. 6.

Во второй серии экспериментов исследовалось поглощение света образцами с концентрацией включений 0.02 мас. %, но варьировалась толщина образцов. Алгоритм экспериментальных измерений и последующих вычислений величин аналогичен предыдущему случаю. Результаты представлены на рис. 7.

Установлено, что для прессованных образцов без включений значение R близко по величине к коэффициенту френелевского отражения для монокристалла. Действительно, при коэффициенте преломления $n = 1.54$ для тэна френелевское отражение от передней и тыльной поверхностей составляет $R = 0.09$. Таким образом, матрица является слабопоглощающей и слаборассеивающей средой.

При переходе к образцам, содержащим включения, доля отраженной и рассеянной энергии возрастает почти до 15 %. Однако в погрешности измерений она практически не изменяется, как при вариации концентрации включений, так и при вариации толщины образца с заданной концентрацией включений. Можно предположить, что увеличение коэффициента отражения связано с технологией изготовления образцов с включениями и обусловлено в основном отражением от передней

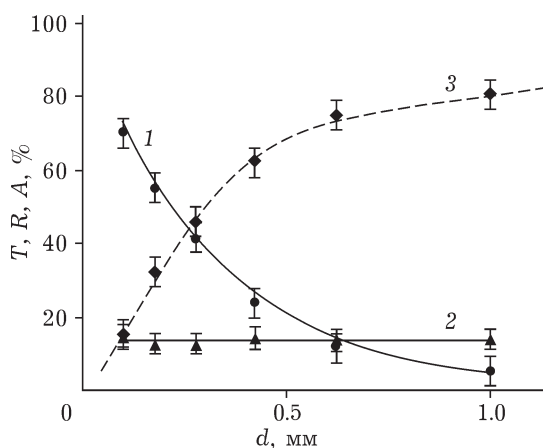


Рис. 7. Зависимость доли пропущенной энергии T (1), отраженной и рассеянной энергии R (2) и поглощенной энергии A (3) от толщины образца d при постоянной (0.02 мас. %) концентрации включений.

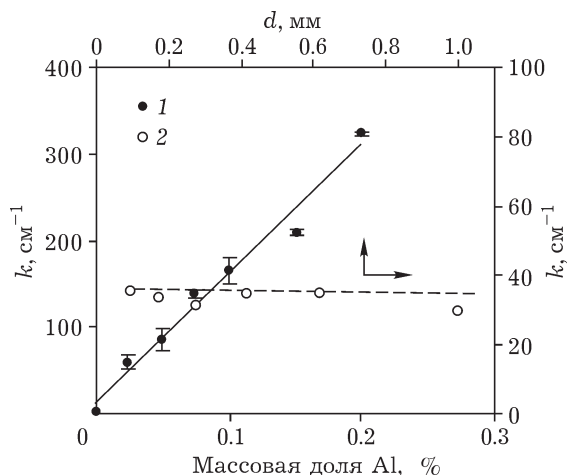


Рис. 8. Зависимость показателя экстинкции k от концентрации включений (1) и толщины образца (2) при постоянной (0.02 мас. %) концентрации включений.

поверхности образца. Однако полностью исключить эффект рассеяния излучения наночастицами на данном этапе нельзя.

Рассчитаны показатели экстинкции $k = \ln T/d$ (рис. 8). В качестве величины T использовали данные рис. 6 и 7.

Ряд оптических характеристик определен с использованием независимого оптико-акустического метода с привлечением лазерных импульсов ($\lambda = 1.064$ мкм).

Исследован акустический отклик на лазерное воздействие образцов с содержанием включений Al 0.03, 0.05, 0.075, 0.1 мас. %.

Прессованные образцы тэна без включений не дают акустического отклика. Таким образом, в пределах чувствительности регистрирующей аппаратуры поглощение света и преобразование его энергии в тепловую не обнаружено, т. е. среда является слабопоглощающей. Напротив, образцы с включениями дают хорошо регистрируемые сигналы.

На рис. 9 представлены осциллограммы импульсов сжатия для концентраций включений 0.03, 0.05, 0.075 и 0.1 мас. %. За нулевую точку принято время перехода импульса сжатия в импульс растяжения. Спадающая часть импульсов сжатия хорошо описывается экспоненциальным законом с постоянной времени $\tau_a = (kc_0)^{-1}$ [24], где τ_a – время акустической релаксации образца, с; k – показатель экстинкции с фиксированным содержанием включений, см⁻¹; c_0 – скорость звука в сре-

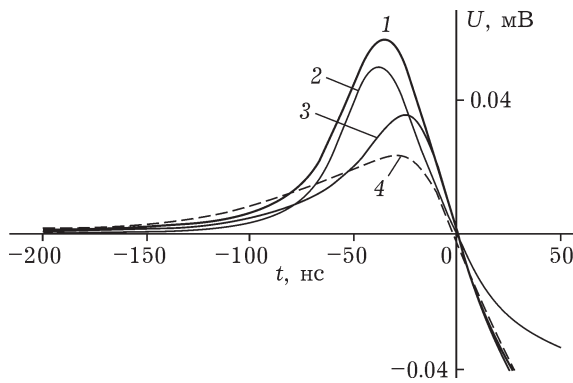


Рис. 9. Типичные регистрируемые оптико-акустические сигналы для образцов с различной концентрацией включений, мас. %: 0.1 (1), 0.075 (2), 0.05 (3), 0.03 (4).

де, м/с. Скорость звука в образцах с включениями определяли экспериментально по временному интервалу между первичным и отраженным сигналами. В результате получили величину $c_0 = (2500 \pm 200)$ м/с. Из экспериментально рассчитанных значений τ_a определяли значения k для различных концентраций включений (рис. 10).

Оба метода дают линейную зависимость величины k от концентрации включений (см. рис. 8, 10). Следовательно, можно ответить на вопрос, происходит ли поглощение света непосредственно за счет включений или они оказывают рассеивающий эффект и увеличивают вероятность поглощения света тэном?

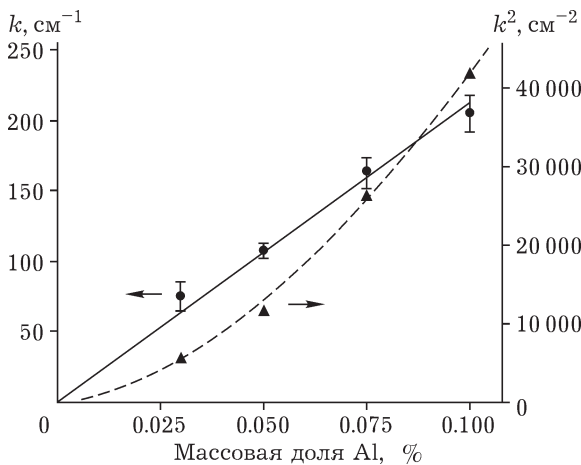


Рис. 10. Зависимость показателей экстинкции k и k^2 от концентрации включений алюминия в образце.

Если среда является одновременно поглощающей и рассеивающей, то, согласно [9], для показателя экстинкции можно записать так:

$$k = [3k_a(k_a + k'_s)]^{1/2} \quad (1)$$

где k_a – показатель поглощения среды на данной длине волны, см^{-1} ; k'_s – приведенный показатель рассеяния, равный $(1 - q)k_s$, см^{-1} ; q – средний косинус угла однократного рассеяния, равный $\langle \cos \theta \rangle$.

Рассмотрим случай, когда включения являются эффективными рассеивателями, а среда – слабопоглощающей. В этом случае $k_a = \text{const}$, $k_a \ll k_s$. Из уравнения (1) следует, что $k^2 = (3k_a k_s)$, $k_s = \sigma_s n$, где σ_s – сечение рассеяния света на включениях; n – концентрация включений.

В этом случае должна наблюдаться линейная зависимость квадрата показателя экстинкции k^2 от концентрации включений. Однако это противоречит данным для k , рассчитанным из эксперимента (см. рис. 8, 10).

Рассмотрим другой случай. Свет поглощается непосредственно включениями, которые, возможно, одновременно служат и рассеивателями. В этом случае

$$k = [3\sigma_a n_a (\sigma_a n_a + \sigma_s n_s)]^{1/2} \sim n$$

где σ_a – сечение поглощения света включениями, см^2 ; $n_a = n_s = n$. В этом случае зависимость k от концентрации включений должна быть линейной, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 8, 10).

Таким образом, установлено, что световые лазерные импульсы поглощаются наночастицами, а это служит экспериментальным доводом в пользу микроочаговой теории лазерного инициирования плотных ($\rho = (1.73 \pm 0.03)$ г/см³) смесевых составов на основе тэна, содержащего наноразмерные добавки металлов.

В работе [19] объясняется наличие минимума на кривых зависимости порога инициирования взрыва от концентрации включений в образцах.

Согласно нашим работам [8, 9, 11, 14], при концентрации включений 0.1 мас. % достигается минимальный порог инициирования. Из данных рис. 10 следует, что при этой концентрации $k \approx 200 \text{ см}^{-1}$, а поглощенная энергия в основном сосредоточена в слое образца $x = k^{-1} \approx 50$ мкм. Дальнейшее увеличение концентрации включений приводит к увеличению k и, следовательно, к уменьшению слоя мак-

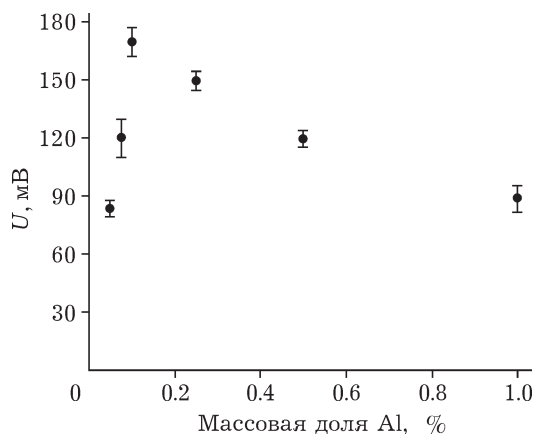


Рис. 11. Зависимость амплитуды опико-акустического сигнала U от концентрации включений в образце. Каждая точка соответствует среднему значению из измерений по пяти образцам; доверительный интервал рассчитан по методу Стьюдента при доверительной вероятности $\alpha = 0.95$.

симального поглощения энергии x . В этом случае корректно измерить величину k невозможно, так как $\tau_a = \tau_i$, где τ_i – длительность импульса лазера. Согласно [24, 25], в этих условиях происходит квазистатическое расширение тонкого по сравнению с характерной длиной акустической волны ($c_0\tau_i$) слоя (k^{-1}). Как следствие, давление в слое, создаваемое за счет поглощенной энергии, должно падать, а это ухудшает условия для инициирования.

В связи с вышеизложенным измерена амплитуда акустического сигнала в интервале концентраций включений 0.05–1 мас. % (рис. 11). Видно, что амплитуда сигнала уменьшается при концентрации включений более 0.1 мас. %.

Таким образом, в зависимости от концентрации включений минимуму порога $H_{кр}$ соответствует максимум амплитуды акустического сигнала, пропорционального давлению, в слое образца, где поглощается энергия излучения. Экспериментально измеренное время акустической релаксации, соответствующее оптимальной концентрации, составляет $\tau_c = (2-3)\tau_i$. При концентрации включений выше оптимальной амплитуда акустического сигнала падает, а порог взрывчатого разложения $H_{кр}$ растет.

Данный эффект связан с тем, что толщина слоя k^{-1} , в котором поглощается энергия, сопоставима с длиной акустической волны, равной $c_0\tau_i$. В результате за время импульса происходит акустическая разгрузка и давление в нагретом слое образца падает, а это

требует увеличения плотности энергии лазера для достижения значения $H_{кр}$.

Исследование чувствительности компаунда на основе тэна и включений Al к удару

Использование исследованных образцов в качестве материала для светодетонатора перспективно только в том случае, если применяемая добавка не повышает чувствительность основного материала (в данном случае – тэна) к механическим воздействиям, например к удару.

В связи с вышеизложенным в работе [8] проведено испытание смесового состава на основе тэна с включениями алюминия на чувствительность к удару.

Процедура подготовки смесовых составов аналогична описанной выше. Образцы изготавливались методом прессования, имели характерные размеры 3×1 мм и плотность $\rho = 1.73$ г/см³. Образцы устанавливались на стальной плите, при этом поверхности их были свободными. Взрыв осуществлялся при сбрасывании груза массой 2 кг с высоты 50 см и фиксировался по громкому звуковому сигналу и световой вспышке.

Проводились испытания на образцах без включений и с содержанием Al 0.1, 0.5, 1, 3 и 10 мас. %. Для каждого типа образцов проводилось 25 испытаний. Вероятность взрыва определялась как отношение числа взорвавшихся образцов к общему числу образцов в серии. Получено, что для образцов без вклю-

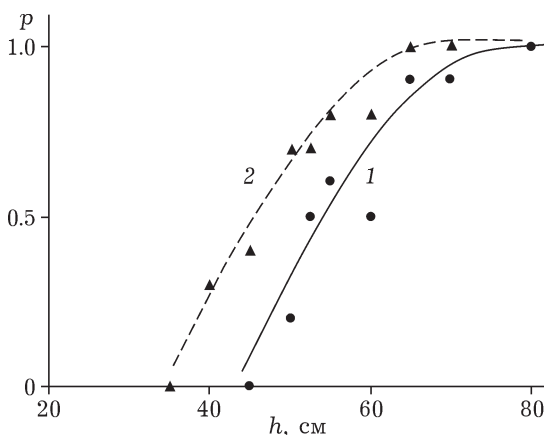


Рис. 12. Зависимость вероятности взрыва p от высоты падения груза h для образцов с содержанием наночастиц 0.1 мас. % (1) и для “чистых” образцов тэна (2).

чений алюминия вероятность взрыва $p = 0.75$, при содержании Al 0.1 мас. % – 0.35, при 0.5 мас. % – 0.45, при 1 мас. % – 0.65, при 3 % – 0.9, при 10 мас. % – 1. Таким образом, зависимость вероятности взрыва p от содержания алюминия в образцах имеет немотонный характер. Минимальной чувствительности к удару соответствует максимальная чувствительность к лазерному излучению при содержании 0.1 мас. % Al, что свидетельствует о различии механизмов инициирования взрыва при лазерном и ударном воздействии. Для образцов, не содержащих добавки Al, и с добавками Al 0.1 мас. % измерены также кривые вероятности взрывов в зависимости от высоты падения груза (рис. 12). Каждой экспериментальной точке соответствует 10 испытаний.

Обнаруженный эффект уменьшения чувствительности к удару тэна с включениями 0.1 мас. % Al важен для практического применения этого материала.

В работе [26] показано, что наноккомпозиты и механические смеси ВВ с нанодисперсным алюминием характеризуются исключительно высокой механической чувствительностью по сравнению с составами, содержащими порошок металла микронного размера. По мнению авторов [26], повышение чувствительности обусловлено дополнительным энерговыделением тепла при химическом взаимодействии компонентов в очагах механического разогрева.

Вышеприведенные эксперименты не противоречат выводам работы [26] в случае использования добавок алюминия в количестве более 3 мас. % в образцах тэна. Образцы с содержанием Al менее 3 мас. % в работе [26] не исследовались.

Объяснение наблюдаемого эффекта предположительно может быть следующим. При ударных воздействиях на пористые образцы происходит сжатие газовых включений до высоких давлений, что вызывает их нагрев и инициирование химической реакции [27]. При этом газовые включения с размером меньше определенного критического значения химическую реакцию не инициируют [27]. Если предположить, что размер газового включения за счет попадания в него наночастицы Al уменьшается, то данный механизм менее эффективен при добавке Al 0.1 мас. %. Напро-

тив, нагрев наночастицы лазерным излучением вызывает эффективное зажигание химической реакции, как следует из наших экспериментов. При концентрации наночастиц более 3 мас. % ситуация изменяется. Проявляются эффекты, рассмотренные в [26], и чувствительность к удару растет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, серией разноплановых экспериментов, проведенных на смесевых составах, показано, что наблюдаемые эффекты корректно описываются в рамках микроочаговой теории лазерного зажигания. Механизмом инициирования оптическим пробоем и вкладом светорассеяния в инициировании ВВ в условиях эксперимента можно пренебречь.

1. Измерены пороги взрывчатого разложения компаундов на основе тэна и ультрадисперсных включений Al, Ni, Co, Al–C, наноструктурированного углеродного материала Kemerit® в зависимости от концентрации включений при воздействии первой гармоники лазера.

2. Определена оптимальная концентрация включений для компаундов плотностью $\rho = 1.73 \text{ г/см}^3$ с включениями Al, Ni, Co, Al–C, Kemerit® (0.1–0.2 мас. %), при которой порог лазерного инициирования минимален.

3. Результаты измерений порога инициирования компаундов, содержащих оптимальную концентрацию Al (0.1 мас. %) при инициировании первой ($H_{кр} = 1.15 \text{ Дж/см}^2$) и второй ($H_{кр} = 0.7 \text{ Дж/см}^2$) гармониками неодимового лазера исключают модель инициирования оптическим пробоем.

4. Измерены пороги взрывчатого разложения компаундов на основе тэна и включений алюминия при инициировании первой гармоникой лазера в зависимости от массового соотношения Al/Al₂O₃ в наночастице. Показано, что при уменьшении массовой доли Al с 74 до 13 % порог взрывчатого разложения возрастает в 12.5 раза, что связано с поглощением излучений металлическим ядром.

5. Измерены показатели экстинкции компаундов с включениями алюминия в зависимости от концентрации включений методом фотометрического шара и оптико-акустическим методом. Показано, что с увеличением концен-

трации включений показатель экстинкции возрастает линейно. Это позволяет сделать вывод, что поглощение света происходит непосредственно включениями, а не тэном.

6. Экспериментально показано, что чувствительность к удару компаунда на основе тэна и 0.1 мас. % включений наночастиц Al уменьшается относительно чистого тэна, при этом порог лазерного инициирования для этого компаунда минимален.

Эти факты позволяют рассматривать компаунды как перспективные материалы для светодетонатора, который будет иметь ряд преимуществ перед применяемыми в настоящее время электродетонаторами, что позволит проводить взрывобезопасные работы шахтах с большим выходом метано-воздушной газовой смеси [27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Илюшин М. А., Целинский И. В., Черная А. В. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41, Вып. 2. С. 81–85.
- Krupa T. J. // Optics & Photonics News. 2000. P. 17–25.
- Таржанов В. И. Быстрое инициирование ВВ. Особые режимы детонации. Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 1998.
- Таржанов В. И., Зинченко А. Д., Сдобнов В. И., Токарев Б. Б., Погребов А. И., Волкова А. А. // ФГВ. 1996. Т. 32, № 4. С. 113–119.
- Александров Е. А., Вознюк А. Г., Ципилев В. П. // ФГВ. 1989. Т. 25, № 1. С. 3–9.
- Aluker E. D., Krechetov A. G., Mitrofanov A. Y., Nurmuhametov D. R. and Kuklja M. M. // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115, No. 14. P. 6893–6901.
- Алукер Э. Д., Алукер Н. Л., Кречетов А. Г., Митрофанов А. Ю., Нурмухаметов Д. Р., Швайко В. Н. // Хим. физика. 2011. Т. 30, № 1. С. 48–55.
- Адуев Б. П., Белокуров Г. М., Нурмухаметов Д. Р., Неллобина Н. В. // ФГВ. 2012. Т. 48, № 3. С. 127–132.
- Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Фурега Р. И. // Химия тв. топлива. 2012. № 6. С. 41–45.
- Кригер В. Г., Каленский А. В., Звекоев А. А., Зыков И. Ю., Адуев Б. П. // ФГВ. 2012. Т. 51, № 6. С. 54–58.
- Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Ципилев В. П., Фурега Р. И. // ФГВ. 2013. Т. 49, № 2. С. 102–105.
- Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Фурега Р. И., Звекоев А. А., Каленский А. В. // Хим. физика. 2013. Т. 32, № 8. С. 39–44.
- Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Звекоев А. А., Неллобина Н. В. // ФГВ. 2014. Т. 50, № 5. С. 87–91.
- Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р. // Хим. физика. 2011. Т. 30, № 3. С. 63–65.
- Адуев Б. П., Белокуров Г. М., Нурмухаметов Д. Р., Пузынин А. В. // Хим. физика. 2010. Т. 29, № 1. С. 70–74.
- Адуев Б. П., Белокуров Г. М., Кречетов А. Г., Неллобина Н. В., Нурмухаметов Д. Р. // ФГВ. 2009. Т. 45, № 1. С. 68–72.
- Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Пузынин А. В. // Хим. физика. 2009. Т. 28, № 11. С. 45–48.
- Адуев Б. П., Каленский А. В., Звекоев А. А., Ананьева М. В., Зыков И. Ю., Кригер В. Г. // ФГВ. 2014. Т. 50, № 3. С. 98–104.
- Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Фурега Р. И., Лисков И. Ю. // Хим. физика. 2014. Т. 33, № 12. С. 29–32.
- Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Белокуров Г. М., Звекоев А. А., Каленский А. В., Никитин А. П., Лисков И. Ю. // Журн. техн. физики. 2014. Т. 84, № 9. С. 126–131.
- Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Фурега Р. И., Звекоев А. А. // Хим. физика. 2014. Т. 33, № 6. С. 37–41.
- Сверхкороткие световые импульсы // под ред. С. Шапиро. М.: Мир, 480 с.
- Aden A. L., Kerker M. // J. Appl. Phys. 1951. Vol. 22, No. 10. P. 1242.
- Карабутов А. А., Пеливанов И. М., Подымова Н. Б., Скипетров С. Е. // Квантовая электроника. 1999. Т. 29, № 3. С. 215–220.
- Теселкин В. А. // Хим. физика. 2008. Т. 27, № 8. С. 43–52.
- Holian B. L., German T. C., Maillat J. B., White C. T. // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89, No. 28. P. 285501–1–285501–4.
- Бунев В. А. // Химия уст. разв. 2008. Т. 16, № 3. С. 289–301.