

УДК 544.032.65;536.421.1

Процессы теплопереноса при лазерном разогреве включений в инертной матрице*

В.Г. Кригер¹, А.В. Каленский¹, А.А. Звекон², И.Ю. Зыков¹,
А.П. Никитин¹

¹Кемеровский государственный университет

²Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
Кемерово

E-mail: zvekova@gmail.com, kriger@kemsu.ru

В работе предложена модель нагрева металлических включений в инертных средах лазерным импульсным излучением, учитывающая процессы теплопереноса и плавления материалов матрицы и включения. Исследованы временные закономерности разогрева матрицы и включения, построены зависимости максимальной температуры на поверхности включения от плотности энергии лазерного импульса и радиуса включения. Предложены приближенные формулы для максимальной температуры и радиуса наиболее нагретых включений. Показано, что процессы плавления приводят к уменьшению максимальной температуры нагрева и незначительному изменению радиуса наиболее прогретого включения.

Ключевые слова: лазерное излучение, плавление, микроочаговая модель, тепловой взрыв.

Введение

Микроочаговая модель инициирования взрывного разложения энергетических материалов лазерным излучением [1–3] основывается на предположении, что в объеме прозрачного вещества находятся включения, способные к поглощению лазерного излучения. Предполагается, что основным следствием поглощения света включениями является их нагрев (без плавления и испарения), приводящий к увеличению температуры окружающего энергетического материала и образованию очага самоподдерживающейся экзотермической реакции. Изначально модель была предложена для объяснения закономерностей низкопорогового инициирования взрывного разложения азидов тяжелых металлов импульсным лазерным излучением [1, 2]. Следует отметить, что для объяснения низкопорогового инициирования взрывного разложения азидов тяжелых металлов также разработан механизм разветвленной твердофазной цепной реакции разложения, позволяющий количественно объяснить ряд наблюдаемых закономерностей [4–7].

В работах [8–11] показано, что добавки сильнопоглощающих наноразмерных включений сажи, карбида никеля и алюминия позволяют снизить критическую плотность энергии лазерного инициирования вторичных взрывчатых веществ. Благодаря этому доказана роль малых включений как центров поглощения световой энергии в объеме

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00897а).

вторичных взрывчатых веществ и показано, что вторичные взрывчатые вещества, содержащие наноразмерные примеси, могут быть использованы в качестве капсульных составов для оптических систем инициирования. Данные обстоятельства вызвали новую волну интереса к микроочаговой модели инициирования теплового взрыва лазерным импульсом, от которой теперь требуется не только качественное объяснение закономерностей образования очага реакции, но и теоретическое обоснование природы и размеров добавок, позволяющих получить наименьшие значения критической плотности энергии лазерного инициирования. Первым этапом решения данной задачи является учет фазовых переходов материалов включения и матрицы, так как необходимые для образования очага взрывного разложения температуры составляют более 1500 К [1, 3], что выше характерных температур плавления взрывчатых веществ [12] и многих металлов [13].

Цель работы: формулировка и исследование модели лазерного разогрева металлических включений в инертной среде с учетом процессов плавления.

Модель лазерного нагрева включений

Система дифференциальных уравнений, описывающая процессы кондуктивного теплопереноса во включении и среде для сферической симметрии, имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right), x > R, \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= \alpha_M \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right), x < R, \end{aligned} \quad (1)$$

где T — температура, α и α_M — коэффициенты теплопроводности материалов матрицы и включения, R — радиус включения. Использование сферической симметрии связано с особенностями взаимодействия света с прессованными образцами энергетических материалов. Для прессованных порошков пентаэритриттетранитрата (ТЭНа) коэффициент диффузного отражения света на длине волны 1064 нм составляет 0,88 [8], поэтому попадающий в образец свет претерпевает многократные отражения на границах зерен. В результате при не слишком высоких концентрациях включений можно считать, что каждый из квантов света испытал перед поглощением несколько актов отражения [2]. В силу хаотичности актов отражения [8] происходит усреднение освещенности по направлениям, что и позволяет использовать (как и в работах [1–3]) при расчетах сферическую симметрию. Предполагалось, что включение поглощает всю падающую на его поверхность энергию излучения [1–3].

На границе включение–матрица $x = R$ происходит поглощение излучения, что приводит к следующему граничному условию:

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

где c и c_M — объемная теплоемкость материалов матрицы и включения, $J(t)$ — поглощаемая плотность мощности излучения лазерного импульса. На границе рассматриваемой области (включение и слой энергетического материала толщиной $5R$) ставилось условие первого рода $T = 300$ К. Движение фазовой границы рассматривалось как квазихимическая реакция перемещения атомов из одной фазы в другую. Для скорости перемещения фазовой границы использовалось уравнение, подобное кинетическому уравнению для продукта обратимой реакции типа $A \leftrightarrow B$ [14]:

$$v = \gamma \frac{k_B T}{hL^{1/3}} \left\{ \exp \left(-\frac{\Delta H_m}{k_B} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right] \right) - 1 \right\}, \quad (3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, ΔH_m — энтальпия плавления, T_m — температура плавления, T — температура на границе твердой и жидкой фазы, h — постоянная Планка, L — число Лошмидта, γ обозначает величину

$$\gamma = \exp \left(\frac{\Delta S_{l \rightarrow s}^\ddagger}{k_B} - \frac{\Delta H_{l \rightarrow s}^\ddagger}{k_B T} \right), \quad (4)$$

где $\Delta S_{l \rightarrow s}^\ddagger$ и $\Delta H_{l \rightarrow s}^\ddagger$ — энтропия и энтальпия активации перехода молекулы из жидкой фазы в твердую. При применении выражения (3) температура на фазовой границе вычислялась при помощи линейной интерполяции значений температуры в ближайших к ней ячейках.

Наибольшая трудность при использовании выражения (3) заключается в оценке экспоненциального множителя γ перед фигурной скобкой. Проведем оценку этого множителя на основе параметров затвердевания расплава никеля. Температура плавления никеля составляет 1726 К, энтальпия плавления — 17,61 кДж/моль, $L = 9,1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [15]. Тогда получим $k_B T / hL^{1/3} \approx 7,9 \cdot 10^5 \text{ см/с}$. Предельная скорость роста при затвердевании составляет $6,4 \cdot 10^4 \text{ см/с}$ [15]. Значит, экспоненциальный множитель перед фигурной скобкой в этом случае составляет $\gamma = 0,1$ по порядку величины. Это значение, соответствующее отсутствию активационного барьера и отрицательной энтропии активации, использовалось в расчетах.

Следует отметить, что роль данного параметра может стать значительной лишь в условиях плавления при сильном перегреве или переохлаждении, когда фазовый переход происходит при температуре значительно ниже или выше T_m . Тестовые расчеты показали, что варьирование величины γ в пределах 0,001–0,1 не приводит к выраженным изменениям зависимости положения фазовой границы от времени. Это означает, что процесс плавления происходит в слабонерновесных условиях, когда разность членов в фигурных скобках мала и скорость перемещения фазовой границы определяется процессом теплопроводности.

Моделирование процессов теплопереноса при лазерном разогреве включений проводили при следующих значениях параметров: $\alpha = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ (пентаэритриттетранитрат), $\alpha_M = 0,973 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ (алюминий), $c = 2,22 \text{ Дж/см}^3$, $c_M = 2,7 \text{ Дж/см}^3$ [12, 13, 16], $J(t) = J_0 \exp(-k_i^2 t^2)$, где эффективная константа скорости $k_i = 8,25 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ (соответствует длительности импульса на полувысоте 20 нс), для включения температура и энтальпия плавления составляли $\Delta H_m^M = 10,75 \text{ кДж/моль}$ и $T_m^M = 933,5 \text{ К}$ соответственно [13], для матрицы — $\Delta H_m = 60,67 \text{ кДж/моль}$ и $T_m = 413 \text{ К}$ [12].

Численное решение уравнений модели (1)–(3) выполнялось на сетке с переменным шагом по координате. Для размеров включений $R \geq 30 \text{ нм}$ шаг в окрестностях включения составлял не менее 1/10 толщины прогретого за время импульса инертного вещества ($\sqrt{2\alpha/k_i}$), далее размер ячейки увеличивался по закону геометрической прогрессии таким образом, чтобы слой окружающего материала имел суммарную толщину $5R$. Шаг сетки внутри включения превышал шаг снаружи в $\sqrt{\alpha_M/\alpha}$ раз. Ячейка с границей

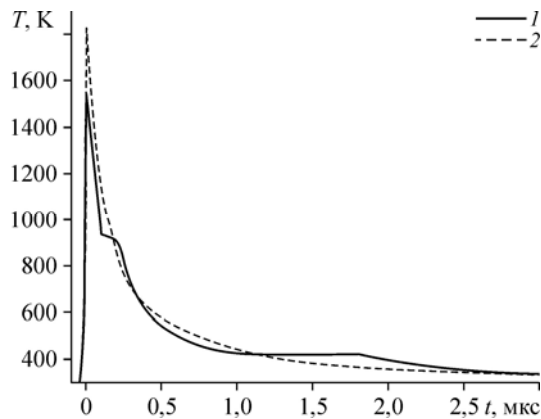


Рис. 1. Рассчитанная кинетическая зависимость температуры на поверхности включения радиуса 300 нм, нагреваемого лазерным излучением $H = 0,25 \text{ Дж/см}^2$.
1 — при учете процессов плавления, 2 — в пренебрежении плавлением.

раздела включение–матрица содержала как слой материалов матрицы, так и включения толщиной в половину шага сетки для каждого вещества. При использованных параметрах размер ячейки во включении составлял $\sim 10 \text{ нм}$, что близко к толщине слоя поглощения света (для большинства металлов около 10 нм). Для размеров включений $20 \geq R > 10 \text{ нм}$ использовалась одна ячейка (10 нм) внутри включения и далее ячейка с границей раздела включение–матрица. Для размеров включений $R \leq 10 \text{ нм}$ использовалась ячейка с включением и границей раздела включение–матрица. Данная методика позволяет корректно учитывать поглощение света при помощи граничного условия (2).

Полученная после разбиения пространства на ячейки система обыкновенных дифференциальных уравнений решалась методом Рунге–Кутты 1–5 порядка 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 $2,5 \cdot 10^{-5}$.

Временные закономерности разогрева лазерным импульсом

На рис. 1 представлена зависимость температуры на поверхности включения радиуса 300 нм от времени при плотности энергии $H = 0,25 \text{ Дж/см}^2$ с учетом процессов плавления (1) и без них (2). Из графика следует, что плавление, требующее дополнительных затрат энергии, приводит к уменьшению максимальной температуры разогрева. Кроме того, на зависимости (1) наблюдаются участки медленного изменения температуры, которые связаны с фазовыми превращениями. Движение фазовых границ в матрице (1) и во включении (2), наблюдаемое в этом случае, показано на рис. 2. В соответствии с графиками, вначале включение проплавляется полностью (участок А–В на рис. 2), и в конце участка плавления положение фазовой границы стремится к нулю (точка В). Далее температура включения больше T_m , что проявляется в отсутствие фазовых превращений (положение фазовой границы в начале координат, участок В–С). На этапе остывания (после окончания лазерного импульса) замораживание материала включения происходит с его поверхности, что приводит

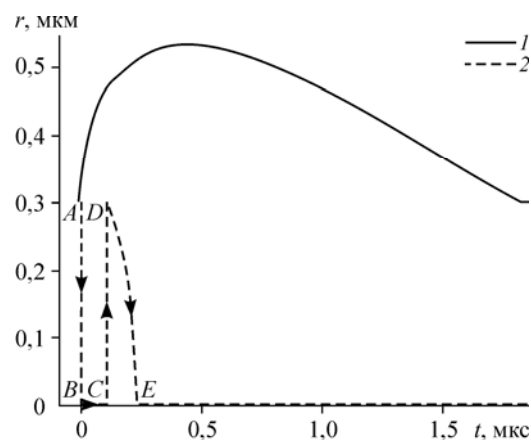
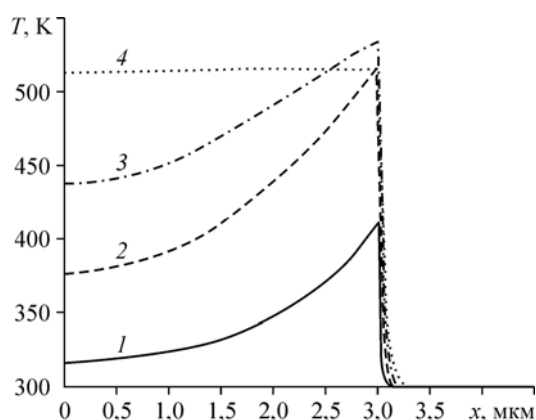


Рис. 2. Рассчитанное положение фазовых границ в матрице (1) и во включении (2).

Рис. 3. Рассчитанные распределения температуры в моменты времени -5 (1), 5 (2), 15 (3), 30 (4) нс ($t = 0$ соответствует максимуму импульса) при $R = 300$ нм, $H = 0,25$ Дж/см².

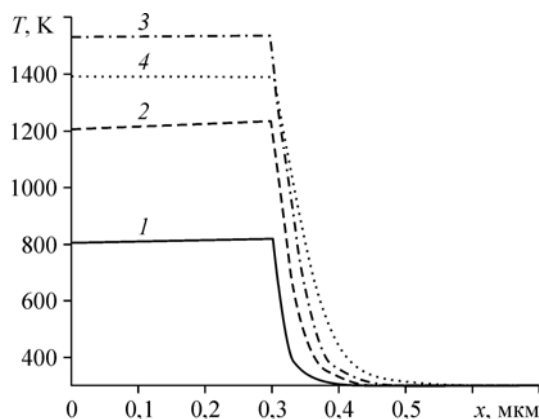
к кажущемуся резкому перемещению фазовой границы из начала координат к поверхности включения (участок $C-D$), при этом фазовая граница становится фронтом затвердевания металла (твердая фаза заполняет пространство между фазовой границей и поверхностью включения). Общее остывание образца за счет теплопроводности через внешнюю границу рассматриваемой области приводит к относительно медленному затвердеванию включения (участок $D-E$). После точки E включение остается полностью твердым. Для матрицы наблюдается одна сплошная кривая (рис. 2), максимум которой определяется плотностью энергии импульса.

Распределения температуры во включении и матрице, рассчитанные для $R = 300$ нм, $H = 0,25$ Дж/см² в моменты времени -5 , 5 , 15 , 30 нс ($t = 0$ соответствует максимуму импульса), приведены на рис. 3. Результаты расчета в моменты времени -5 , 5 , 12 , 30 нс при тех же параметрах возбуждения, но в случае включения радиуса 3 мкм представлены на рис. 4. Следует отметить, что при радиусах включений меньших, чем $\sqrt{2\alpha_M/k_i}$, распределение температуры внутри включений практически однородно. Так, в случае плотности энергии $0,35$ Дж/см² при радиусе включения $R = 300$ нм максимальная разность температур между границей включения и его центром составляет 29 К. Если радиус включения превышает величину $\sqrt{2\alpha_M/k_i}$, наблюдаются значительные разности температур во включении, и его прогрев нельзя считать однородным. Например, при $R = 3$ мкм (рис. 4) разность температур между поверхностью и центром включения составляет 140 К и сопоставима с максимальной температурой нагрева. Так как предполагалось, что включение поглощает лазерное излучение в узком приповерхностном слое, что типично для металлов, эффект неоднородности температуры будет более выражен, чем в работе [1].



Влияние учета процессов плавления вещества на максимальную температуру нагрева иллюстрируют рис. 5 и 6. На рис. 5 представлена зависимость максимальной температуры разогрева от плотности энергии импульса для радиусов включений 50 и 300 нм. Для сравнения приведены результаты расчетов без фазовых переходов. Как

Рис. 4. Рассчитанные распределения температуры в моменты времени -5 (1), 5 (2), 12 (3), 30 (4) нс при $R = 3$ мкм, $H = 0,25$ Дж/см².



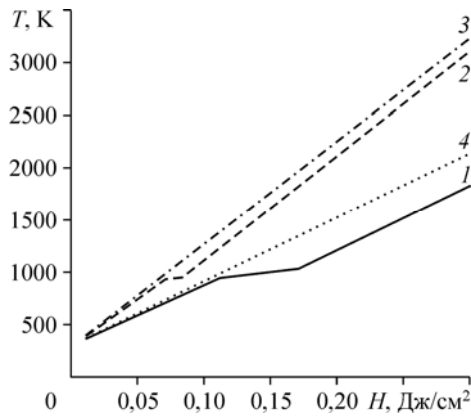


Рис. 5. Зависимости максимальной температуры нагрева на поверхности включений радиусов 300 нм (1, 4) и 50 нм (2, 3) от плотности энергии лазерного излучения, рассчитанные при учете (1, 2) и без учета (3, 4) процессов плавления.

следует из приведенных кривых, начало плавления матрицы приводит к уменьшению наклона кривых на графике. Плавление включения проявляется как пологий участок, ширина которого пропорциональна объему включения. Этот участок зависимости не параллелен оси абсцисс из-за конечной скорости теплопроводности материала включения. Чем меньше коэффициент температуропроводности металла, тем большие градиенты температуры возникают внутри включения и тем менее пологим становится участок, связанный с плавлением. При дальнейшем повышении плотности энергии импульсного излучения угол наклона зависимости восстанавливается.

На рис. 6 представлены зависимости максимальной температуры на поверхности включения от его радиуса, рассчитанные при плотности энергии 0,2 Дж/см², в случаях учета (1) и пренебрежения (2) процессами плавления. На обеих зависимостях наблюдается максимум при радиусе включения 70–80 нм. При меньших и больших радиусах максимальная температура нагрева уменьшается.

Для описания кривой 2 на рис. 6 в работе [3] предложено приближенное выражение:

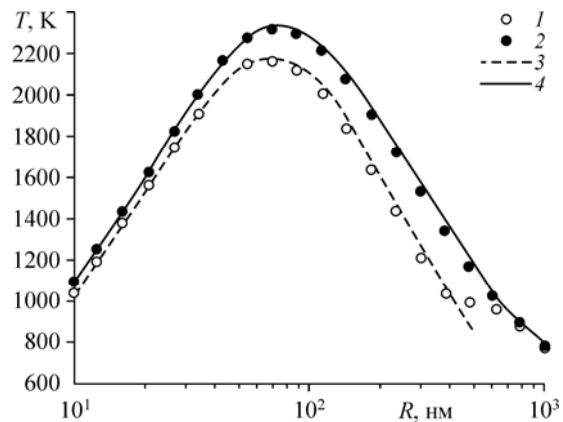
$$T_m = T_0 + \frac{HR/4c}{R\xi_1^2\sqrt{2\alpha/k_i} + \xi_1^2 \cdot 2\alpha/k_i + c_M R^2/3c}, \quad (5)$$

где ξ_1 — варьируемый параметр порядка единицы. Результат аппроксимации приведен на рис. 6 (кривая 4), $\xi_1 = 0,9388$.

При выводе формулы (5) предполагалось, что сечение поглощения света включением равно геометрическому сечению, а энергия излучения расходуется на нагревания включения и слоя матрицы толщиной $\sqrt{2\alpha/k_i}$ до одинаковой температуры. В пределе малых включений, когда $\sqrt{2\alpha/k_i}$ больше радиуса включения R и знаменатель в выражении (5) почти не меняется, максимальная температура нагрева включения возрастает при увеличении R . В противоположном предельном случае значительное количество тепла тратится на нагревание включения ($R \gg \sqrt{2\alpha/k_i}$), и разность $T_m - T_0$

Рис. 6. Зависимости максимальной температуры нагрева на поверхности включений при плотности энергии 0,2 Дж/см² от их радиуса.

Численное моделирование при учете (1) и без учета (2) процессов плавления, расчет по выражениям (6) — 3 и (5) — 4.



уменьшается как $1/R$. Максимум на зависимости наблюдается при $R_m = \xi_1 \sqrt{\frac{3c}{c_M}} \sqrt{2\alpha/k_i}$.

Существование оптимального размера включения, имеющего максимальную температуру нагрева лазерным импульсом, постулировалось еще в работе [1] и косвенно подтверждается последними экспериментальными результатами [10, 11].

Качественно близкая зависимость максимальной температуры от радиуса включения наблюдается и при учете процессов плавления. Как уже отмечалось, фазовые переходы приводят к уменьшению максимальной температуры (рис. 6). В предельных случаях больших и малых включений зависимости практически совпадают. Кроме того, на зависимости, рассчитанной с учетом плавления, наблюдается пологий участок (плечо), связанный с неполным расплавлением больших включений. В случае, если включение расплавлялось полностью во время лазерного нагрева, разность температур между случаями с плавлением и без него увеличивается при росте радиуса включения. Включения большого радиуса не расплавляются, так как большой радиус включения (обладающего большой теплопроводностью) ведет к низким температурам.

По аналогии с уравнением (5) для описания среднего участка кривой 1 на рис. 6 можно предложить выражение:

$$T_m = T_0 + \frac{1}{c} \frac{HR/4 - \Delta H_m^M R^2/3 - \Delta H_m (R\xi_2 \sqrt{2\alpha/k_i} + \xi_1^2 \cdot 2\alpha/k_i)}{R\xi_1 \sqrt{2\alpha/k_i} + \xi_1^2 \cdot 2\alpha/k_i + c_M R^2/3c}. \quad (6)$$

Здесь предполагается, что включение расплавлено полностью и толщина слоя расплавленной матрицы пропорциональна длине прогрева. Результат аппроксимации рассчитанной зависимости уравнением (6) при том же значении ξ_1 и величине $\xi_2 = 0,4522$ приведен на рис. 6 (кривая 3). Максимальный нагрев имеют включения радиуса:

$$R_m = \xi_1 \sqrt{\frac{3c}{c_M}} \sqrt{2\alpha/k_i} [M - N], \quad (7)$$

где

$$M = \sqrt{\frac{1 - 4\Delta H_m \xi_2 (\xi_1 - \xi_2) \sqrt{2\alpha/k_i} / (\xi_1 H)}{1 - 4\sqrt{2\alpha/k_i} (\Delta H_m \xi_2 - \Delta H_m^M \xi_1 c / c_M) / H}},$$

$$N = \sqrt{\frac{c_M}{3c}} \frac{\Delta H_m^M c \xi_1 / c_M - \Delta H_m \xi_2^2 / \xi_1}{H / (4\sqrt{2\alpha/k_i}) - \Delta H_m \xi_2 + \Delta H_m^M c \xi_1 / c_M}.$$

Разность $[M - N]$ немного меньше единицы. Например, для приведенных на рис. 6 кривых $[M - N] = 0,916$. То есть учет плавления не только приводит к уменьшению амплитуды максимума, но и его небольшому сдвигу в область меньших радиусов. Наблюдаемый сдвиг связан с большей величиной теплоты плавления материала включения по сравнению с матрицей, что приводит к величинам $M \approx 1$ и $N \approx 0$.

Заключение

Предложена модель нагрева лазерным импульсом металлических включений в инертных средах, учитывающая процессы теплопереноса и плавления материалов матрицы и включения. Проведены расчеты динамики нагрева и изменения положения фазовых границ, построены зависимости максимальной температуры на поверхности включения

от плотности энергии и радиуса включения. Показано, что плавление приводит к уменьшению максимальной температуры нагрева, а также что зависимость максимальной температуры включения от радиуса включения имеет экстремум. Наиболее сильное отличие максимальных температур нагрева, рассчитанных с учетом процессов плавления и без них, наблюдается при больших радиусах включения, когда последнее перестает полностью расплавляться под действием лазерного импульса.

Авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН Захарову Ю. А. и профессору Ципилеву В. П. за полезные дискуссии.

Список литературы

1. Александров Е.И., Ципилев В.П. Исследование влияния длительности возбуждающего импульса на чувствительность азид свинца к действию лазерного излучения // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 6. С. 104–108.
2. 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.
3. Кригер В.Г., Каленский А.В., Звеков А.А. Тепловая микроочаговая модель иницирования взрывчатых веществ импульсным излучением // Современные проблемы химической и радиационной физики. М.: ОИХФ РАН, 2009. С. 322–325.
4. Кригер В.Г., Каленский А.В., Звеков А.А., Ананьева М.В., Боровикова А.П. Диффузионная модель разветвленной цепной реакции взрывного разложения азидов тяжелых металлов // Химическая физика. 2009. Т. 28, № 8. С. 67–71.
5. Кригер В.Г., Каленский А.В., Захаров Ю.А., Ципилев В.П. Механизм твердофазной цепной реакции // Материаловедение. 2006. № 9. С. 14–21.
6. Кригер В.Г., Каленский А.В., Звеков А.А. Релаксация электронно-возбужденных продуктов твердофазной реакции в кристаллической решетке // Химическая физика. 2012. Т. 31, № 1. С. 18–22.
7. Кригер В.Г., Каленский А.В., Звеков А.А., Боровикова А.П., Гришаева Е.А. Определение ширины фронта волны реакции взрывного разложения азидов серебра // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48, № 4. С. 129–136.
8. 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.
9. Yang Y., Sun Z., Wang S., Dlott D. Fast spectroscopy of laser-initiated nanoenergetic materials // J. of Physical Chemistry B. 2003. Vol. 107, No. 19. P. 4485–4493.
10. Адуев Б.П., Белокуров Г.М., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В. Светочувствительный материал на основе ТЭНа и наночастиц алюминия // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48, № 3. С. 127–132.
11. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Пузынин А.В. Влияние добавок частиц монокарбида никеля на чувствительность тетранитропентаэритрита к лазерному иницированию // Химическая физика. 2009. Т. 28, № 11. С. 50–53.
12. Орленко Л.П. Физика взрыва. В 2 т. Т. 1. М.: Физматлит, 2004. 165 с.
13. Рабинович В.Я., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
14. Жвавый С.П. Моделирование процессов плавления и кристаллизации монокристаллического кремния при воздействии наносекундного лазерного излучения // Журнал технической физики. 2000. Т. 70, вып. 8. С. 58–62.
15. Лашин А.М. Исследование динамики фазовых переходов первого рода в процессе направленной кристаллизации чистого металла в переохлажденный расплав на базе модели фазового поля. М., 2001. 21 с. (Препр. / Ин-т прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН).
16. Олинджер Б., Кейди Г. Ударная сжимаемость ТЭНа, ТАТБ, CO₂ и H₂O при давлениях до 10 ГПа, рассчитанная на основании экспериментальных данных по гидростатическому сжатию // Детонация и взрывчатые вещества: сборник / под ред. Борисова А.А. М.: Мир, 1981. С. 203–219.

*Статья поступила в редакцию 27 июля 2012 г.,
после доработки — 1 октября 2012 г.*