

УДК 541.126+544.032

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ РЕАКЦИИ В ТЭНЕ ПРИ ЛАЗЕРНОМ НАГРЕВЕ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩИХ НАНОЧАСТИЦ

А. В. Каленский¹, Н. В. Газенаур¹, А. А. Звекон², А. П. Никитин²¹Кемеровский государственный университет, 650000 Кемерово²Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН, 650000 Кемерово, kriger@kemsu.ru

Проведено исследование микроочаговой модели лазерного инициирования энергетических материалов. Рассчитаны зависимости критической плотности энергии и температуры очага реакции в пентаэритриттетранитрате (тэн) от радиуса наночастиц 12 металлов при длительности импульса на полувывсоте 14 нс. Получено, что при радиусах наночастиц порядка 10 нм критическая плотность энергии стремится к определенному значению, не зависящему от теплоемкости металла. Это связано с уменьшением отношения объема наночастицы к объему прогреваемого слоя тэна, что приводит к преимущественному расходу энергии импульса на нагрев матрицы. Показано, что критическая температура очага зависит как от длительности импульса, так и от радиуса наночастицы. Получены аналитические выражения для зависимостей критических параметров инициирования реакции от радиуса и теплоемкости металлических наночастиц и для зависимости критической температуры очага от длительности импульса. Обнаружен инвариант, связывающий критическую плотность энергии и характерное время развития реакции. Результаты работы необходимы для оптимизации состава капсулы оптического детонатора.

Ключевые слова: тэн, наночастицы металлов, модель теплового взрыва, оптический детонатор.

DOI 10.15372/FGV20170213

ВВЕДЕНИЕ

Методы бесконтактного инициирования самоускоряющихся физико-химических процессов представляются в настоящее время перспективной заменой классическим электрическим способам возбуждения. Наибольший интерес вызывает применение лазерного излучения, позволяющего локально возбуждать определенную подсистему вещества в зависимости от энергии кванта [1–4].

Среди основных механизмов первичного взаимодействия лазерного излучения с веществом, которые приводят к поглощению энергии, рассматриваются непосредственное возбуждение в полосе поглощения молекул [5, 6], оптический пробой [7, 8], генерация неравновесных носителей заряда [4, 9], возбуждение объемных и поверхностных дефектов [10], нагрев приповерхностного слоя [1, 11] и локальных светопоглощающих неоднородностей вещества [12–14]. Результатом является образо-

вание первичных очагов реакции, дальнейшее развитие которых в определенных условиях может вызвать взрывное разложение взрывчатых веществ (ВВ). Наиболее энергетически экономичными способами инициирования взрывного разложения прозрачных ВВ являются концентрирование тепловой энергии в горячих точках и реализация теплового взрыва в микроочаговом варианте. Механизм инициирования, основанный на поглощении энергии малыми включениями в объеме ВВ, постулировался в [12–14] для азидов тяжелых металлов. Альтернативная точка зрения, основанная на модели энергетической твердофазной цепной реакции, позволяющая объяснить ряд закономерностей лазерного инициирования азидов серебра, изложена в [4, 9, 15].

Ситуация с низкороговым лазерным инициированием пентаэритриттетранитрата (тэн), который содержит светопоглощающие наночастицы, представляется более понятной. Так как введение включений повышает чувствительность тэна к лазерному воздействию наносекундной длительности более чем в 100 раз [16], к этим системам применима микроочаговая концепция теплового взрыва.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-32-00286мол_а).

© Каленский А. В., Газенаур Н. В., Звекон А. А., Никитин А. П., 2017.

К дополнительным аргументам в пользу этих модельных представлений относится влияние длины волны излучения [17, 18], природы наночастиц [19] и толщины оксидной оболочки [20] на величину порога инициирования. Авторы [21] предполагают, что зарождение реакции разложения начинается в микроочагах при инициировании взрыва композитного состава на основе комплексного перхлората ртути с тетраэдрическим лигандом при воздействии излучения лазерного диода. Аналогичный вывод сделан при исследовании лазерного инициирования пленок нитроцеллюлозы, содержащих наночастицы алюминия [22]. В случае азидата свинца модель позволяет количественно описать зависимость критической плотности энергии от длительности импульса лазерного излучения [23]. Таким образом, адекватность основных положений микроочаговой модели лазерного инициирования теплового взрыва доказана для целого ряда объектов.

При разработке селективно чувствительных к лазерному воздействию взрывчатых составов на основе вторичных ВВ и наночастиц различной природы необходимо хорошо представлять, каким образом свойства добавок влияют на порог лазерного инициирования. Процесс инициирования взрывного разложения можно разделить на несколько стадий: перенос энергии от выходного окна источника монохроматического излучения до наночастицы, поглощение энергии импульса наночастицей, нагрев наночастицы, нагрев лабильной матрицы и развитие реакции в первичном очаге. В зависимости от материала и размера наночастицы эффективность поглощения существенно изменяется [18, 24], рассмотрены различные способы учета многократного рассеяния света в образце [25–28], определены значения коэффициента отражения от передней грани образца [11, 27, 28]. Нагревание лазерным импульсом и теплоперенос в системе наночастица — инертная матрица рассмотрены в [29, 30]. В [31] предложена качественная модель пространственных флуктуаций распределения очагов реакции для объяснения вероятностного характера взрыва. Модель, учитывающая диффузию реагентов в окрестностях нагреваемой частицы, предложена в [32]. Влияние изменения давления при лазерном нагреве и инициировании ВВ было рассмотрено в [33].

Цель настоящей работы — рассчитать в рамках модели [12, 14] зависимости кри-

тических параметров инициирования реакции взрывного разложения от радиуса и теплоемкости наночастиц металла, определить роль теплофизических параметров материала наночастицы на стадии формирования и развития очага реакции. В качестве модельной системы выбраны компаунды на основе штатного вторичного взрывчатого вещества тэн и наночастиц 12 металлов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Рассмотрим модель инициирования теплового взрыва при поглощении энергии лазерного излучения наноразмерными металлическими наночастицами в матрице прозрачного ВВ. Процесс взрывного разложения включает в себя перенос энергии лазерного импульса от источника монохроматического излучения до поглощающей наночастицы, что приводит к повышению освещенности в образце [25–28]. Учет оптических эффектов значительно усложняет исследование механизма взрывного разложения, однако можно выделить относительно медленную подсистему: нагревание наночастицы с геометрическим сечением поглощения [14], термическое инициирование химического разложения, переходящего либо во взрывной режим, либо, в допороговых условиях, к релаксации температуры [23, 24]. Практически мгновенные процессы распространения излучения образуют быструю подсистему, определяющую коэффициент превышения поглощенной плотности энергии над плотностью энергии импульса [14, 24]. Особенности распространения и поглощения света рационально учитывать позже, корректируя рассчитанные зависимости критических параметров от радиуса наночастицы и длительности импульса с помощью отдельно определенных коэффициентов (как в работах [14, 23]).

Предполагается наличие плотного контакта наночастицы и ВВ. Использование сферической симметрии связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, поглощенная преимущественно с одной стороны энергия импульса, превращаясь в тепло, быстро распространяется по наночастице. Значительно большая, чем у тэна, температуропроводность приводит практически к равномерному нагреванию наночастицы при длительности импульса порядка 10 нс [29, 30]. Во-вторых, в случае пресованных таблеток ВВ попадающий в образец свет претерпевает отражение на грани-

цах зерен и на наночастицах металла [14, 25–28]. В силу хаотичности актов отражения происходит осреднение освещенности по направлениям. Это позволяет использовать в расчетах сферическую симметрию, считая наночастицы также сферическими. Данные предположения неявно использованы авторами модели [12, 14, 24] и не являются дополнительными приближениями. Система дифференциальных уравнений, описывающих процессы кондуктивного теплопереноса, а также тепловыделение за счет химического разложения энергетического материала, имеет вид [12, 14, 24]:

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

где T — температура, t — время, x — координата, отсчитываемая от центра наночастицы радиусом R , n — относительная концентрация ВВ, уменьшающаяся в ходе реакции разложения от 1 до 0, $\alpha = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и α_m — коэффициенты теплопроводности материалов матрицы и наночастицы, k_B — постоянная Больцмана, $E = 165 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ — энергия активации, $Q = 9.64 \text{ кДж}/\text{см}^3$ — тепловой эффект разложения, $k_0 = 1.2 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ — предэкспоненциальный множитель [24], $C = 2.22 \text{ Дж}/(\text{см}^3 \cdot \text{К})$ — объемная теплоемкость ВВ. Граничное условие при $x = R$:

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

где C_m — объемная теплоемкость наночастицы, $J(t)$ — плотность мощности излучения лазерного импульса, поглощаемого наночастицей. Рассматриваемая модель имеет некоторое сходство с моделями зажигания частиц угля в газах и инициирования реакций нагретыми телами [34, 35].

В экспериментах с иницированием взрывного разложения ВВ неодимовым лазером зависимость мощности излучения

импульса от времени близка к функции нормального распределения [36]. Принимая за начало отсчета времени положение максимальной интенсивности импульса, получаем

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

где $k_i = 2\sqrt{\ln(2)}/t_i$ — параметр, определяющий длительность импульса t_i на полувысоте, H_0 — плотность энергии импульса. Множители уравнения (3) нормируют интеграл от $J(t)$ по времени на H_0 . Использование безразмерных переменных полезно при исследовании процессов кондуктивного переноса тепла [29]. Модель взрывного разложения при иницировании лазерным импульсом рационально исследовать в размерных переменных, с тем чтобы в дальнейшем можно было применять результаты для расчета критических параметров перехода реакции во взрывной режим [24]. Для определения критических параметров взрывного разложения численно решалась система уравнений модели (1)–(3) на сетке с переменным шагом по координате по методике, изложенной в работе [30]. Для проверки достоверности результатов на каждом шаге интегрирования контролировалось выполнение закона сохранения энергии.

Для выяснения роли теплофизических свойств материала наночастиц проведены расчеты для 12 металлов. Значения теплоемкости и температуропроводности используемых металлов взяты из [18]. Варьирование радиуса наночастиц осуществлялось в пределах $10 \div 120 \text{ нм}$. Данный интервал охватывает радиусы используемых в экспериментах наночастиц алюминия [16, 17] и никеля [19], типичную область радиусов наночастиц благородных металлов ($10 \div 20 \text{ нм}$), эффективно поглощающих электромагнитное излучение на частотах плазмонного резонанса [37], и относительно большие радиусы частиц для переходных металлов, при которых наиболее эффективно поглощается излучение первой гармоники неодимового лазера [18].

Расчет критической плотности энергии проводился методом деления отрезка пополам с уменьшением интервала до достижения относительной точности 10^{-12} . Определение точки бифуркации системы (1)–(3) с такой точностью необходимо для минимизации ошибки, связанной с точностью вычисления критических параметров иницирования взрывного разложения, определения режимов взрывного разложе-

ния вблизи точки бифуркации и инварианта системы. Для дальнейшего анализа сохранились обе границы интервала, показывающие минимальную плотность энергии, при которой происходит переход к самоускоряющемуся разложению (H_2 , верхняя граница), и максимальную плотность энергии, при которой взрыв не наблюдается (H_1 , нижняя граница). Для рассмотрения особенностей формирования очага и вклада химической реакции на пороге инициирования вычислялась максимальная температура на границе раздела тэн — наночастица при плотности энергии H_1 , обозначенная T_{\max} . Далее проводился расчет для той же системы без химической реакции ($k_0 = 0$) и аналогичным образом определялась максимальная температура $T_{\max 0}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основной характеристикой процесса, которую необходимо минимизировать при проектировании оптического детонатора, является критическая плотность энергии инициирования. Результаты проведенных расчетов в виде зависимости критической плотности энергии импульса H_2 с длительностью на полувысоте 14 нс от радиуса наночастиц на примере никеля, кобальта, меди и золота представлены на рис. 1. Использованное значение длительности импульса близко к длительностям лазерного излучения в экспериментах [11, 36]. Получен-

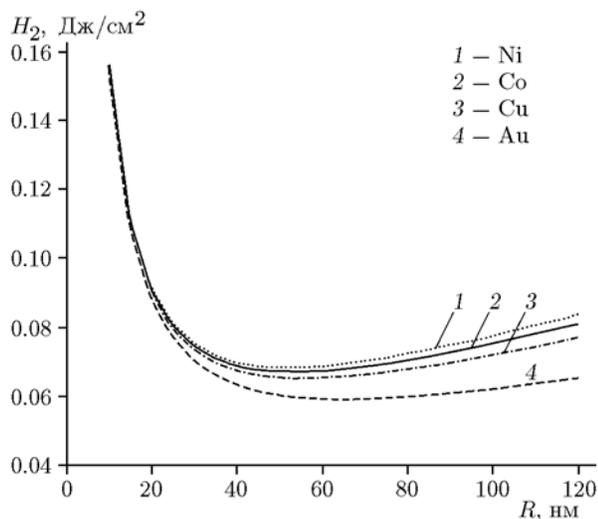


Рис. 1. Зависимость минимальной плотности энергии, приводящей к взрыву композитов тэн — металл, от радиуса наночастиц

ные зависимости имеют минимум, положение которого зависит от природы металла. Данный минимум определяет оптимальный, с позиций теплофизических процессов, размер наночастицы, при котором в рамках модели (1)–(3) наблюдается наименьшая плотность энергии импульса. Координаты минимума приведены в таблице (H_{\min} и R_{\min}). Металлы, параметры которых использовались в расчетах, образуют следующий ряд в порядке уменьшения оптимального радиуса: свинец → олово → алюминий → серебро → золото → палладий → ванадий → хром → медь → железо → кобальт → никель. Этот ряд совпадает с порядком увеличения объемной теплоемкости металлов. Одновременно с уменьшением абсциссы минимума (R_{\min}) на зависимости $H_2(R)$ происходит увеличение плотности энергии в данной точке (H_{\min}) (см. рис. 1). Наименьшую рассчитанную плотность энергии демонстрируют составы с наночастицами свинца, наибольшую — с наночастицами никеля. Увеличение наименьшей критической плотности энергии в ряду металлов от свинца к никелю составляет 34.3%. Обращает на себя внимание поведение зависимости в области малых радиусов. При $R \rightarrow 0$ все расчетные зависимости $H_2(R)$ стремятся к одному предельному значению. В противоположном пределе различие значений критической плотности энергии возрастает (см. рис. 1).

Для рассмотрения влияния выделения энергии за счет химической реакции на стадии индукционного периода были рассчитаны зависимости температур T_{\max} и $T_{\max 0}$ от радиуса наночастиц металла. Пример подобных зависимостей для тэна с наночастицами алюминия показан на рис. 2. Из рисунка следует, что температура очага при плотности энергии H_1 с учетом нагрева за счет химической реакции (T_{\max} , кривая 1) существенно выше, чем без нагрева от химического разложения ($T_{\max 0}$, кривая 2). Данное различие увеличивается при уменьшении радиуса наночастицы. Для наночастиц алюминия радиусом 10 нм при инициировании импульсным излучением длительностью 14 нс разность составляет около 350 К, а в пределе большого радиуса — стремится к 48 К. Обе зависимости $T_{\max 0}(R)$ и $T_{\max}(R)$ удовлетворительно описываются уравнением

$$T_c(R) = T_\infty + r_T/R, \quad (4)$$

где варьируемые параметры T_∞ и r_T могут быть определены при аппроксимации зависи-

Влияние свойств металлических наночастиц на критические условия лазерного инициирования

Металл	h , нм	H_{\min} , мДж/см ²	R_{\min} , нм	$T_{\max}(R)$		$T_{\max 0}(R)$		$H_2 t_m$		$H_2 t_m / \sqrt{C}$	
				T_{∞} , К	r_T , К · нм	T_{∞} , К	r_T , К · нм	$\frac{\text{Дж} \cdot \text{нс}}{\text{см}^2}$	S , %	$\text{нс} \cdot \left(\frac{\text{Дж} \cdot \text{К}}{\text{см}}\right)^{0.5}$	Δ , %
Pb	37.80	50.920	85.50	1045.20	4641.50	1004.18	1288.04	0.6486	3.07	0.5370	10.77
Sn	37.73	52.751	80.00	1046.55	4577.82	1006.99	1269.39	0.6713	3.40	0.5196	7.18
Al	37.56	58.676	66.20	1044.13	4736.15	1015.07	1231.83	0.7599	5.58	0.4869	0.43
Ag	37.56	58.910	65.70	1045.65	4651.69	1015.38	1230.64	0.7613	6.31	0.4845	0.06
Au	37.55	59.065	65.40	1045.30	4674.05	1015.56	1230.30	0.7649	6.29	0.4847	0.02
Pd	37.48	61.960	60.50	1044.22	4732.41	1018.77	1226.67	0.8118	8.36	0.4756	1.90
V	37.45	62.484	59.70	1040.93	4924.00	1019.03	1230.90	0.8266	7.20	0.4778	1.44
Cr	37.46	63.945	57.50	1043.14	4798.74	1020.96	1225.20	0.8490	9.39	0.4730	2.43
Cu	37.46	65.241	55.80	1042.75	4824.58	1022.44	1223.97	0.8729	10.17	0.4713	2.78
Fe	37.45	65.940	54.90	1043.31	4785.26	1022.94	1227.88	0.8827	11.25	0.4688	3.30
Co	37.45	67.141	53.40	1041.90	4873.21	1024.14	1229.71	0.9108	11.17	0.4706	2.92
Ni	37.45	68.387	51.90	1042.80	4820.60	1025.27	1233.60	0.9308	12.69	0.4678	3.51

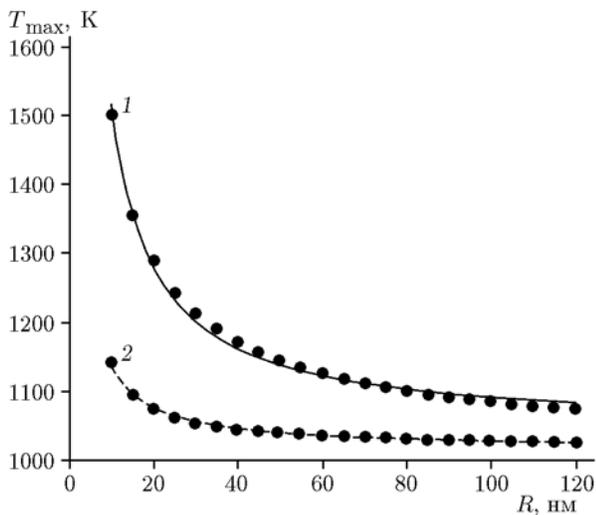


Рис. 2. Зависимость максимальной температуры разогрева очага от радиуса наночастиц Al при действии импульса длительностью 14 нс с максимальной плотностью энергии, не приводящей к взрыву при учете нагрева за счет химической реакции (1) и без учета тепловыделения химического разложения тэна (2)

це. Видно, что значения предельной критической температуры очага (T_{∞}) для 12 металлов различаются не более чем на 19 К. При этом параметр r_T отклоняется от среднего значения не более чем на 1.1 % и 3.7 % для зависимостей $T_{\max 0}(R)$ и $T_{\max}(R)$ соответственно. Можно заключить, что критическая температура очага практически не зависит от материала металлической наночастицы.

Проведем анализ рассчитанных закономерностей. Для этого рассмотрим упрощенную модель теплофизических процессов при нагревании наночастиц в инертных матрицах. Максимальное изменение температуры первичного очага без учета вклада химических процессов разложения можно оценить по выражению [18, 30]

$$\Delta T = \frac{3}{4\pi} \frac{\pi R^2 H}{C_m R^3 + C[(R+h)^3 - R^3]}. \quad (5)$$

В числителе находится энергия, поглощаемая наночастицей в результате действия импульса, в знаменателе — оценка общей теплоемкости системы, предполагающая нагрев слоя матрицы толщиной h и наночастицы до одинаковой температуры. Толщина h является эффективной величиной и не зависит от свойств наночастицы. Используя выражение для аппроксимации зависимости критической температуры

мостей $T_{\max 0}(R)$ и $T_{\max}(R)$. Значения варьируемых параметров для всех рассмотренных металлов в матрице тэна приведены в табли-

очага без химической реакции $T_{\max 0}$ (4), раскрывая скобки в знаменателе и опуская член, пропорциональный h^3 , получаем

$$H = \frac{4}{3R} \left(T_{\infty} + \frac{r_T}{R} - T_0 \right) \times [C_m R^2 + 3Ch(R+h)]. \quad (6)$$

Аппроксимация рассчитанной по формуле (6) зависимости (см. рис. 1) проводилась следующим образом. Для включений каждого из использованных металлов определяли параметры в уравнении (4) (см. таблицу). Затем, варьируя h , искали наилучшее описание расчетной зависимости $H_2(R)$ (см. рис. 1). Среднее значение $h = 37.5$ нм. Данный результат согласуется с ее физическим смыслом — характерной толщиной прогретого слоя. Для оценки этой величины в [18] предложено выражение $h = (2\alpha/k_i)^{0.5}$, которое при длительности импульса на высоте 14 нс дает значение 43 нм. Параметры h и r_T практически не зависят от использованного металла, поэтому можно заключить, что критическая плотность энергии в рамках модели (1)–(3) описывается универсальной зависимостью (6).

Используя выражение (6), можно продемонстрировать влияние теплоемкости металла на зависимость $H_2(R)$. Во-первых, из (6) следует, что при уменьшении радиуса наночастицы множитель в квадратных скобках стремится к $3Ch^2$. То есть при уменьшении радиуса наночастицы ослабляется зависимость пороговой плотности энергии инициирования от используемого металла, что хорошо прослеживается по данным рис. 1. В предельном случае $R \rightarrow 0$ рассчитанная критическая плотность энергии стремится к бесконечности как $H \approx \frac{4Ch^2}{R} \left(T_{\infty} + \frac{r_T}{R} - T_0 \right)$ независимо от теплоемкости металла. Во-вторых, в противоположном пределе $R \gg h$ плотность энергии линейно возрастает при увеличении радиуса: $H \approx \frac{4C_m R}{3} (T_{\infty} - T_0)$, с коэффициентом наклона зависимости, пропорциональным теплоемкости металла. На рис. 1 эта особенность хорошо видна по началу расхождения кривых, рассчитанных для различных металлов, при больших радиусах наночастиц.

В-третьих, рассмотрим положение минимумов зависимостей $H_2(R)$. Принимая, что зависимость $T_{\max}(R)$ при относительно боль-

ших радиусах, соответствующих минимальным значениям H_2 , изменяется слабо, минимум зависимости $H_2(R)$ будет соответствовать радиусу наночастицы, максимальная температура нагрева которой в инертной среде при одинаковых условиях (длительность импульса, теплоемкости наночастицы и матрицы, плотность энергии) наибольшая [18]:

$$R_{\min} = \sqrt{\frac{6\alpha k_i C}{C_m}}. \quad (7)$$

Вид уравнения (7) приводит к линейной зависимости квадрата радиуса наночастиц, имеющих минимальную плотность энергии, от обратной теплоемкости металла (C_m). На рис. 3 приведена зависимость абсциссы минимумов зависимостей $H_2(R)$ от теплоемкости металла в данных координатах. Точками показаны данные из таблицы для всех указанных в ней металлов, линией — их более чем удовлетворительная линейная аппроксимация.

Рассмотрим закономерности зарождения реакции взрывного разложения при пороговых условиях инициирования. Результаты расчетов зависимости температуры на границе тэн — наночастица алюминия радиусом 65 нм при различных плотностях энергии импульса представлены на рис. 4. Указанный ради-

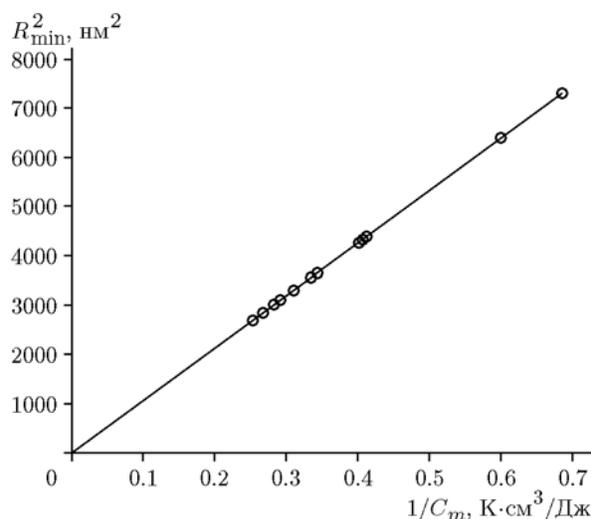


Рис. 3. Зависимость квадрата радиусов наночастиц металлов, отвечающих минимальному значению критической плотности энергии инициирования, от обратной объемной теплоемкости металлов:

точки — расчет для включений 12 металлов (см. таблицу), линия — аппроксимация

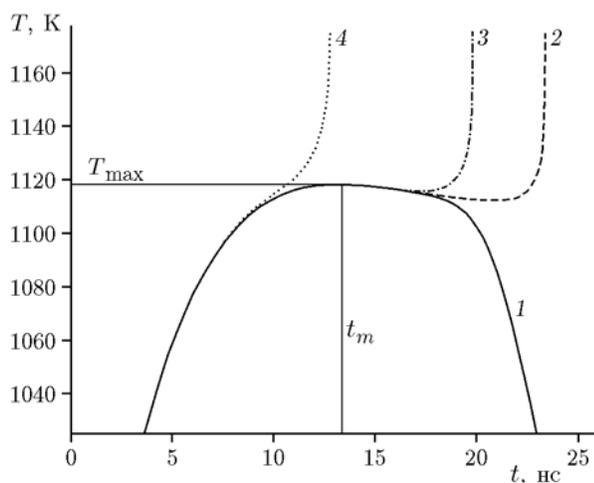


Рис. 4. Рассчитанные кинетические зависимости температуры границы тэн — наночастица алюминия радиуса 65 нм при длительности импульса на полувысоте 14 нс и плотностях энергии H_1 (1), H_2 (2), $H_2(1 + 10^{-8})$ (3), $H_2(1 + 10^{-4})$ (4)

ус близок к минимальному для частицы алюминия в матрице тэна. При плотности энергии H_1 (58.6815737 мДж/см²) температура наночастицы увеличивается до 1118.36 К к моменту времени $t_m = 13.3$ нс (кривая 1 на рис. 4). Далее температура уменьшается за счет теплопроводности в матрицу. Это соответствует допороговому режиму нагрева [36]. При увеличении плотности энергии до H_2 (58.6815740 мДж/см²) начальный рост температуры (кривая 2 на рис. 4) до максимума повторяет результаты предыдущего расчета. Координаты локального максимума в конце действия импульса одинаковые.

В этот момент времени сумма мощностей импульсного излучения, которое поглощает наночастица, и тепловыделения в очаге химической реакции равна суммарной мощности потока энергии из очага в матрицу. После этого следует участок спада температуры, на котором благодаря тепловому эффекту разложения энергетического материала происходит увеличение размеров очага. Когда теплоотвод становится меньше тепловыделения в очаге, начинается резкий рост температуры с переходом в самоускоряющийся режим. Режимы инициирования, при которых возникал участок с отрицательной производной температуры по времени, получены в расчетах [13]. Следует отметить, что данный участок, приводящий к зна-

чительному увеличению индукционного периода реакции, возникает только при незначительном превышении порога. На зависимости 3 рис. 4 при превышении пороговой плотности энергии на 10^{-6} % этот режим также наблюдается. Координаты первичного максимума совпадают, следовательно, их можно использовать для характеристики процесса. В то же время положения локального минимума на зависимостях $T(t)$ при превышении порога (кривые 2 и 3 на рис. 4) существенно отличаются. В первом случае локальный минимум наблюдается в момент времени 20.9 нс, при увеличении плотности энергии на 10^{-6} % минимум температуры сдвигается более чем на 3 нс — к моменту времени 17.4 нс. Дальнейшее увеличение плотности энергии импульса приводит к ликвидации данного кинетического режима и при превышении пороговой плотности энергии на 10^{-2} % (кривая 4 на рис. 4) быстрое самоускоряющееся повышение температуры очага начинается уже во время импульса.

Поиск характеристик процесса (инвариантов), мало изменяющихся при варьировании других параметров системы, является важной частью кинетического анализа механизмов физико-химических процессов. Анализ расчетных зависимостей $H_2(R)$ и $T(t)$ для компаундов на основе тэна и 12 исследуемых металлов показал, что увеличение критической плотности энергии при варьировании радиуса наночастицы сопровождается обратно пропорциональным изменением момента времени, в который достигается локальный максимум температуры на границе раздела тэн — наночастица металла. Результаты расчета осредненных произведений $H_2 t_m$ для каждого металла при 23 значениях радиуса наночастицы вместе с величинами стандартного отклонения приведены в таблице. Среднее значение среднеквадратичного отклонения (S) составляет 7.9 %, максимальное — не более 13 %, что свидетельствует о независимости произведения от радиуса наночастицы. Значение произведения критической плотности энергии на время, в которое наблюдается локальный максимум температуры при развитии реакции в пороговых условиях инициирования, постоянно для каждого металла. Данное произведение больше для металлов с большей объемной теплоемкостью. Поэтому была подобрана корректирующая функция, равная квадратному корню из теплоемкости, деление на которую обеспечивает близкие

значения для различных металлов. Результаты представлены в таблице. Как видно, введенная функция $H_2 \cdot t_m / \sqrt{C}$ является инвариантом модели. Среднее отклонение Δ для исследованных металлов от средней величины $0.4848 \text{ нс} \cdot (\text{Дж} \cdot \text{К}/\text{см})^{0.5}$ составляет 3.06 % при максимальном отклонении 10.7 % в зависимости от природы металла. Обнаруженный инвариант представляется важной особенностью микроочаговой модели теплового взрыва, предполагается подробно исследовать его в последующих работах.

Рассмотрим зависимость критической температуры очага от длительности импульса. Для этого были проведены расчеты температуры очага при пороговых значениях плотности энергии для наночастиц алюминия радиусом 100 нм в матрице тэна при варьировании длительности импульса излучения. Полученная зависимость представлена на рис. 5,а. Наблюдается уменьшение

критической температуры при увеличении длительности импульса. В полулогарифмических координатах рис. 5,а зависимость близка к линейной. Для качественного определения характера аналитической зависимости температуры очага от длительности импульса редуцируем модель (1)–(3) к модели теплового взрыва Семенова [38]. Будем рассматривать металлическую наночастицу и прогретый слой вещества толщиной h вокруг нее как реактор с постоянной температурой. Окружающее ВВ будет играть роль среды, в которую осуществляется тепловая разгрузка.

В этом приближении эффективный тепловой эффект реакции составляет

$$\tilde{Q} = \frac{V}{CV + C_m V_m} Q, \quad (8)$$

где V — объем прогретого слоя ВВ толщиной h , V_m — объем наночастицы. В знаменателе стоит эффективная теплоемкость «реактора». Скорость увеличения температуры «реактора» за счет химической реакции определяется по формуле

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} + &= \frac{V}{CV + C_m V_m} Q k_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \approx \\ &\approx \frac{4\pi R h (R + h)}{CV + C_m V_m} Q k_0 \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (9)$$

Количество тепла, которое теряет «реактор» в единицу времени, равно тепловому потоку через его поверхность. Градиент температуры можно оценить как отношение разности температуры «реактора» и среды к толщине прогретого слоя. Поэтому член, описывающий скорость уменьшения температуры вследствие теплоотвода с единицы поверхности, можно записать в виде

$$\frac{dT}{dt} - = \alpha C \frac{T - T_0}{h} \frac{4\pi(R + h)^2}{CV + C_m V_m}. \quad (10)$$

С использованием выражений (9) и (10) задача (1)–(3) приближенно сводится к модели теплового взрыва Семенова:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} = D \left[\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) - \right. \\ \left. - \frac{\alpha C}{k_0 Q} \frac{R + h}{R h^2} (T - T_0) \right], \end{aligned} \quad (11)$$

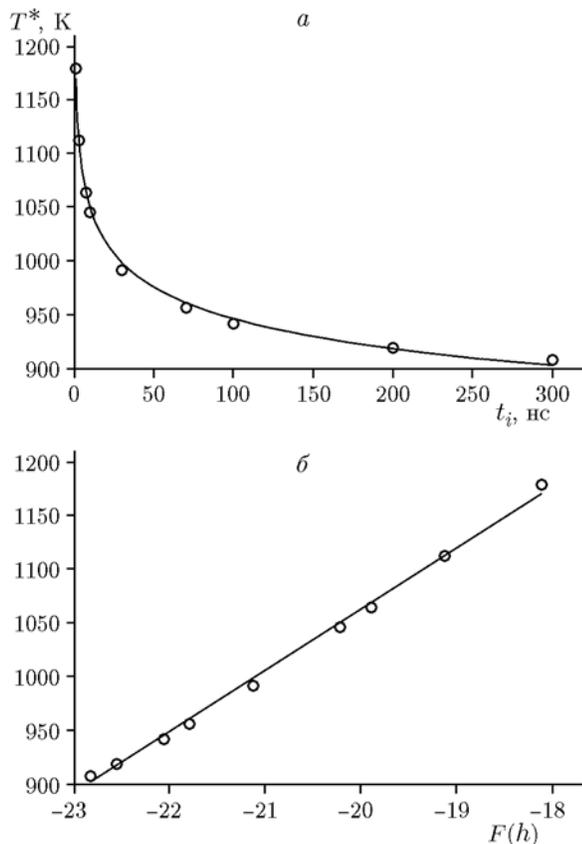


Рис. 5. Зависимость критической температуры очага от длительности импульса (а) и в спрямляющих координатах уравнения (13) (б)

где $D = \frac{4\pi k_0 Q h R (R + h)}{CV + C_m V_m}$. Критическое условие для данной задачи имеет вид

$$\frac{dT^*}{dt} = D \left[\exp\left(-\frac{E}{k_B T^*}\right) - \frac{\alpha C}{k_0 Q} \frac{R + h}{R h^2} (T^* - T_0) \right] = 0, \quad (12)$$

$$\frac{d^2 T^*}{dt^2} > 0.$$

Первое из выражений (12) позволяет получить зависимость критической температуры очага от длительности импульса, определяемой величиной h . Будем полагать, что известно одно из решений уравнения (12) при заданной длительности импульса. Введем изменение критической температуры очага при изменении длительности импульса $\delta T = T^* - T_1$ и применим метод разложения экспоненты [38], пренебрегая величиной δT во втором слагаемом. Получим

$$T^* = 2T_1 + \frac{k_B T_1^2}{E} F(h), \quad (13)$$

где $F(h) = \ln \left[\frac{\alpha C}{k_0 Q} \frac{R + h}{R h^2} (T_1 - T_0) \right]$. Для толщины реагирующего слоя использовалась оценка $h = (2\alpha/k_i)^{0.5}$. Зависимость критической температуры очага от функции $F(h)$ представлена на рис. 5,б. В качестве опорной использовалась критическая температура, рассчитанная при длительности импульса 7 нс. Линии на рис. 5,а,б демонстрируют результаты расчета по выражению (13). Коэффициент наклона зависимости и отсекаемый отрезок на оси ординат (см. рис. 5,б) совпадают с рассчитанными по уравнению (13) с точностью 2 и 4 % соответственно. Отметим, что выражение (13) не содержит в явном виде теплоемкость металла, что согласуется с данными по $T_{\max 0}(R)$, $T_{\max}(R)$, представленными в таблице.

Использование характеристик 12 металлов в настоящей работе позволило исследовать влияние теплоемкости наночастиц в интервале от 1.45874 (свинец) до 3.958575 Дж/(см³·К) (никель) на основные характеристики процесса лазерного инициирования. Экстраполяция n полученных аналитических выражений, количественно описывающих результаты расчетов, может быть использована для изучения влияния теплоемкости в более широких пределах,

что необходимо для расширения круга материалов, рассматриваемых как перспективные добавки, обеспечивающие селективную чувствительность ВВ к лазерному излучению.

В настоящее время уточнение микроочаговой модели лазерного инициирования теплового взрыва энергетических материалов, содержащих наночастицы металлов, ведется по направлениям количественного учета дополнительных оптических и теплофизических процессов. По этой причине непосредственное сравнение с экспериментом результатов настоящей работы затруднительно. Ранее было показано [24, 29], что учет оптических свойств индивидуальных наночастиц металлов позволяет значительно сократить различие абсолютных теоретических и экспериментальных значений критической плотности энергии. Последнюю величину можно надежно прогнозировать, если известны кинетические параметры реакции разложения в области температур, при которых формируется очаг. Непосредственное измерение константы скорости в данном температурном диапазоне затруднительно, поэтому обычно используется не всегда обоснованная экстраполяция из области низких температур. С другой стороны, полученные выражения позволяют правильно прогнозировать влияние теплофизических параметров наноразмерных добавок, что является первичным при разработке новых энергетических материалов.

ВЫВОДЫ

1. В пределе малых радиусов теплоемкость металла не влияет на критическую плотность энергии инициирования.
2. Критическая температура очага, при достижении которой реакция переходит в самоскоряющийся режим, практически не зависит от материала металлической наночастицы.
3. Зависимость критической плотности энергии инициирования взрывчатого вещества от радиуса наночастиц металла описывается универсальной зависимостью. Единственный входящий в данную зависимость параметр металла — объемная теплоемкость.
4. При кинетике разложения первого порядка тэна существует инвариант, связывающий критическую плотность энергии и характерное время развития реакции, значения которого постоянны для всех исследованных ме-

таллов и радиусов наночастиц со стандартным отклонением не более 14 %.

5. Показано, что критическая температура очага уменьшается при увеличении длительности импульса. Получено аналитическое выражение для зависимости критической температуры очага от длительности импульса, которое хорошо согласуется с результатами расчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лисицын В. М., Ципилев В. П., Дамам Ж., Малис Д. Влияние длины волны лазерного излучения на энергетический порог инициирования азидов тяжелых металлов // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 5. — С. 106–116.
2. Yan Z., Zhang Ch., Liu W., Li J., Huang M., Wang X., Zhou G., Tan B., Yang Z., Li Z., Li L., Yan H., Yuan X., Zu X. Ultraviolet laser-induced ignition of RDX single crystal // Scient. Rep. — 2016. — V. 6. — P. 20251.
3. Akhmetshin R., Razin A., Ovchinnikov V., Skripin A., Tsipilev V., Oleshko V., Zarko V., Yakovlev A. Effect of laser radiation wavelength on explosives initiation thresholds // J. Phys.: Conf. Ser. — 2014. — V. 552. — 012015.
4. Кригер В. Г., Каленский А. В. Иницирование азидов тяжелых металлов импульсным излучением // Хим. физика. — 1995. — Т. 14, № 4. — С. 152–160.
5. Greenfield M. T., McGrane Sh. D., Bolme C. A., Bjorgaard J. A., Nelson T. R., Tretiak S., Scharff R. J. Photoactive high explosives: linear and nonlinear photochemistry of petrin tetrazine chloride // J. Phys. Chem. A. — 2015. — V. 119, N 20. — P. 4846–4855.
6. Evers J., Gospodinov I., Joas M., Klapötke T. M., Stierstorfer J. Cocrystallization of photosensitive energetic copper(II) perchlorate complexes with the nitrogen-rich ligand 1,2-di(1H-tetrazol-5-yl)ethane // Inorg. Chem. — 2014. — V. 53, N 21. — P. 11749–11756.
7. Зинченко А. Д., Сдобное В. И., Таржанов В. И., Токарев Б. Б., Погребов А. И. Лазерное воздействие на пористое ВВ без его инициирования // Физика горения и взрыва. — 1991. — Т. 27, № 2. — С. 97–101.
8. Таржанов 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.
9. Кригер В. Г., Каленский А. В., Зевков А. А., Ананьева М. В., Боровикова А. П. Диффузионная модель разветвленной цепной реакции взрывного разложения азидов тяжелых металлов // Хим. физика. — 2009. — Т. 28, № 8. — С. 67–71.
10. Tsyshevsky R. V., Rashkeev S. N., Kuklja M. M. Defect states at organic-inorganic interfaces: Insight from first principles calculations for pentaerythritol tetranitrate on MgO surface // Surf. Sci. — 2015. — V. 637–638. — P. 19–28.
11. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Лисков И. Ю., Каленский А. В., Ананьева М. В., Зевков А. А. Закономерности инициирования взрывчатого разложения тэна импульсным излучением второй гармоники неодимового лазера // Хим. физика. — 2015. — Т. 34, № 11. — С. 44–49.
12. 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.
13. Чернай А. В. О механизме зажигания конденсированных вторичных ВВ лазерным импульсом // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 1. — С. 11–19.
14. 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.
15. Каленский А. В., Ананьева М. В., Боровикова А. П., Зевков А. А. Вероятность генерации дефектов по Френкелю при разложении азид серебра // Хим. физика. — 2015. — Т. 34, № 3. — С. 3–9.
16. 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.
17. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Фурега Р. И., Зевков А. А., Каленский А. В. Взрывчатое разложение тэна с нанодобавками алюминия при воздействии импульсного лазерного излучения различной длины волны // Хим. физика. — 2013. — Т. 32, № 8. — С. 39–42.
18. Кригер В. Г., Каленский А. В., Зевков А. А., Зыков И. Ю., Адуев Б. П. Влияние эффективности поглощения лазерного излучения на температуру разогрева включений в прозрачных средах // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 6. — С. 54–58.
19. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Фурега Р. И., Зевков А. А. Регулирование чувствительности пентаэритриттетранитрата к лазерному воздействию с помощью добавок наночастиц металлов никеля и алюминия // Хим. физика. — 2014. — Т. 33, № 6. — С. 37–41.
20. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Зевков А. А., Нелюбина Н. В. Влияние массовой доли металлического алюминия в нано-

- частицах на порог взрывного разложения и эффективность поглощения света в компаунде на основе тэна // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 5. — С. 87–90.
21. Герасимов С. И., Илюшин М. А., Кузьмин В. А. Возможность инициирования полимерсодержащего энергонасыщенного состава комплексного перхлората ртути лучом лазерного диода // Письма в ЖТФ. — 2015. — Т. 41, № 7. — С. 66–72.
 22. Yang Y., Sun Z., Wang S., Dlott D. Fast spectroscopy of laser-initiated nanoenergetic materials // J. Phys. Chem. B. — 2003. — V. 107, N 19. — P. 4485–4493.
 23. Каленский А. В., Ананьева М. В., Звеков А. А., Зыков И. Ю. Парадокс малых частиц при импульсном лазерном инициировании взрывного разложения энергетических материалов // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 2. — С. 122–129.
 24. Каленский А. В., Звеков А. А., Ананьева М. В., Зыков И. Ю., Кригер В. Г., Адуев Б. П. Влияние длины волны лазерного излучения на критическую плотность энергии инициирования энергетических материалов // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 3. — С. 98–104.
 25. Александров Е. И., Ципилев В. П. Особенности светового режима в объеме полубесконечного слоя ДРС при освещении направленным пучком конечной апертуры // Изв. вузов. Физика. — 1988. — Т. 52, № 10. — С. 23–29.
 26. Звеков А. А., Каленский А. В., Адуев Б. П., Ананьева М. В. Расчет оптических свойств композитов пентаэритрит тетранитрат — наночастицы кобальта // Журн. прикл. спектроскопии. — 2015. — Т. 82, № 2. — С. 219–226.
 27. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Белокуров Г. М., Звеков А. А., Каленский А. В., Никитин А. П., Лисков И. Ю. Исследование оптических свойств наночастиц алюминия в тетранитропентаэритрите с использованием фотометрического шара // Журн. техн. физики. — 2014. — Т. 84, № 9. — С. 126–131.
 28. 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.
 29. Адуев Б. П., Ананьева М. В., Звеков А. А., Каленский А. В., Кригер В. Г., Никитин А. П. Микроочаговая модель лазерного инициирования взрывного разложения энергетических материалов с учетом плавления // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 6. — С. 92–99.
 30. Кригер В. Г., Каленский А. В., Звеков 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.
 31. Алукер Э. Д., Зверев А. С., Кречетов А. Г., Митрофанов А. Ю., Гупицын А. В. Влияние микроочагового характера зарождения реакции взрывного разложения на эффективность лазерного инициирования // Хим. физика. — 2014. — Т. 33, № 12. — С. 24–28.
 32. Чумаков Ю. А., Князева А. Г. Иницирование реакции в окрестности одиночной частицы, нагреваемой СВЧ-излучением // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 2. — С. 24–30.
 33. Brown J. A., Zikry M. A. Coupled infrared laser-thermo-mechanical response of RDX-PCTFE energetic aggregates // Comput. Mech. — 2016. — V. 57, N 4. — P. 611–628.
 34. Глушков Д. О., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. «Низкотемпературное» зажигание частицы угля в потоке воздуха // Хим. физика. — 2015. — Т. 34, № 3. — С. 48–56.
 35. Глушков Д. О., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Зажигание смесового топлива горячей частицей в условиях неидеального теплового контакта // Хим. физика. — 2015. — Т. 34, № 7. — С. 39–45.
 36. Каленский А. В., Ананьева М. В., Звеков А. А., Зыков И. Ю. Кинетические закономерности взрывчатого разложения таблеток тетранитропентаэритрит — алюминий // Журн. техн. физики. — 2015. — Т. 85, № 3. — С. 119–123.
 37. Ghambari T., Dorrani D. Measurement of third-order nonlinear susceptibility of Au nanoparticles doped PVA film // Optics and Spectroscopy. — 2015. — V. 119, N 5. — P. 838–848.
 38. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.

*Поступила в редакцию 25/V 2016 г.,
в окончательном варианте — 5/IX 2016 г.*