

**ВЗРЫВНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ПЕНТАЭРИТРИТТЕТРАНИТРАТА С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА***С. Г. Лукатова, О. В. Одинцова***EXPLOSIVE DECOMPOSITION OF THE COMPOSITES BASED
ON PENTAERYTHRITOL TETRANITRATE AND GOLD NANOPARTICLES***S. G. Lukatova, O. V. Odintsova*

Работа посвящена расчету закономерностей взрывчатого разложения нанокомпози́тов пентаэритриттетранитрат-золото при инициировании импульсом лазера длительностью 12 нс. В диапазоне радиусов наночастиц 20 – 120 нм рассчитаны максимальные значения плотности энергии, при которых взрывной режим не реализуется. Показано, что оптимальными при данной длительности импульса являются наночастицы золота, радиуса 60 нм, обеспечивающие минимальную плотность энергии инициирования взрывного разложения. При увеличении размера очага реакции необходимая для реализации взрывного разложения температура существенно уменьшается.

The aim of this work is to calculate the regularities of the explosion decomposition of the composites of pentaerythritol tetranitrate and gold initiated by the laser pulse of 12 ns's duration. In the range of nanoparticles' radii from 20 nm to 120 nm the maximum values of the critical initiation energy density, for which the explosion is not realized, were calculated. It was shown that the nanoparticles, whose radii are 60 nm are the optimal ones for this pulse duration and provide the lowest initiation energy density. It was also shown that if the reaction centre's size increases the temperature necessary for the sample's explosion decomposition decreases considerably.

Ключевые слова: математическое моделирование, энергетические материалы, пентаэритриттетранитрат, наночастицы золота, импульс лазера.

Keywords: simulation, energy materials, pentaerythritol tetranitrate, gold nanoparticles, laser pulse.

Качественное повышение безопасности взрывных работ в добывающей промышленности требует переход к использованию оптических детонаторов [21]. Для возникновения взрывного разложения необходимо наличие механизмов положительной обратной связи: увеличение или температуры [4 – 5], или неравновесной концентрации реагентов [10; 13], которые приводили бы к ускоренному росту скорости реакции. Во втором случае энергия, выделяющаяся в элементарном акте реакции, частично расходуется на образование активных частиц, что может приводить к развитию реакции по цепному механизму [3; 12 – 14].

В работах [1; 9] экспериментально показано, что добавки наночастиц алюминия позволяют снизить на два порядка критическую плотность энергии лазерного инициирования пентаэритриттетранитрата (тэна). В работах [1 – 2; 7; 9; 22] рассчитаны критические плотности энергии инициирования взрывного разложения тэна с добавками наночастиц ряда металлов. Благодаря этому доказана роль наночастиц металла как центров поглощения энергии импульса в объеме энергетических материалов. Показана принципиальная возможность использования вторичных взрывчатых вещества, содержащих наночастицы металлов, в качестве капсульных составов для оптических систем инициирования. Для направленного поиска материала и размерных параметров вводимых наночастиц, позволяющих получить наименьшие пороги лазерного инициирования, необходимо провести моделирование данного процесса. Целью настоящей работы является расчет закономерностей взрывчатого разложения нанокомпози́тов тэн-золото при инициировании импульсом лазера.

Микроочаговая модель лазерного инициирования

Из-за малой длительности импульса возбуждения процессы переноса и перераспределения поглощаемой в веществе энергии за время действия излучения затруднены. Если в веществе есть локальная неоднородность, обладающая более высоким значением коэффициента поглощения, то такая неоднородность может стать центром очага химического разложения, если теплоприход от включившегося химического источника тепла превысит теплоотвод из зоны реакции. Однако значение коэффициента поглощения для этих неоднородностей должно быть исключительно велико ($\geq 10^5 \text{ см}^{-1}$), что характерно для металлов. В случае нанокомпози́тов тэна, содержащих наночастицы металлов попадающий в образец свет претерпевает многократные отражения на границах зерен. В силу хаотичности актов отражения происходит усреднение освещенности по направлениям, что позволяет использовать (как и в работах [2; 7; 9; 22 – 23]) при расчетах сферическую симметрию, считая включение также сферическим. Основные процессы, учитываемые в модели, – нагрев наночастицы лазерным излучением, отвод тепла в энергетический материал и химическая реакция экзотермического разложения взрывчатого вещества. Данные процессы описываются системой уравнений [2; 6 – 7; 9; 22 – 23]:

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

с граничным условием при $x = R$:

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

где T – температура, E – энергия активации разложения, k_0 – предэкспонент, Q – тепловой эффект реакции, α и α_M – коэффициенты температуропроводности материалов матрицы и включения R – радиус включения, c и c_M – объемная теплоемкость материалов матрицы и включения, n – доля неразложившего взрывчатого вещества, $J(t)$ – поглощаемая плотность мощности излучения лазерного импульса. При расчетах использованы значения параметров:

$c = 2.22$ Дж/(см³·К), $c_M = 2.7$ Дж/(см³·К), $E = 165$ КДж/(моль·К), $k_0 = 1.2 \cdot 10^{16}$ с⁻¹, $\alpha = 1.1 \cdot 10^{-3}$ см²с⁻¹, $\alpha_M = 0.97$ см²с⁻¹, $Q = 9.64$ КДж/см³ [2; 6 – 7; 9; 20; 22 – 23].

Зависимость мощность излучения лазерного импульса от времени близка к функции нормального распределения [11]. Принимая за начало отсчета времени положение максимальной интенсивности импульса, получаем для величины $J(t)$ выражение [16]:

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

где $k_i = 1.3876 \cdot 10^8$ с⁻¹ – параметр, определяющий длительность импульса (соответствует длительности импульса на полувысоте $\tau = 2 \cdot \sqrt{\ln 2} / k_i = 12$ нс);

H_0 – плотность энергии за импульс. Множители уравнения (3) нормируют интеграл от $J(t)$ по времени на H_0 . Длительность импульса принята меньшей, чем в работах [2; 6 – 7; 9; 19 – 20; 22 – 23], в связи с приобретением нового лазера на иттрий алюминиде гранате с примесью неодима, работающий в режиме модуляции добротности, с длительность импульса на полувысоте 12 нс [8; 15].

Численное решение уравнений модели (1) – (3) выполнялось на сетке с переменным шагом по коор-

динате. Для размеров включений $R \geq 30$ нм шаг в окрестностях включения составлял не более 1/20 толщины прогретого за время импульса инертного вещества ($\sqrt{2\alpha/k_i}$), далее размер ячейки увеличивался по закону геометрической прогрессии таким образом, чтобы слой окружающего материала имел суммарную толщину не менее $8R$. При использованной длительности импульса длина прогрева составляла ≈ 50 нм, размер ячеек около включения ≈ 2.5 нм. Шаг сетки внутри включения превышал шаг снаружи в $\sqrt{\alpha_M/\alpha}$ раз. Ячейка с границей раздела включение-матрица содержала как слой материалов матрицы, так и включения толщиной в половину шага сетки для каждого вещества. Данная методика позволяет корректно учитывать поглощение света при помощи граничного условия (2) [18].

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 $2.5 \cdot 10^{-5}$.

В таблице 1 приведены рассчитанные при различных радиусах наночастицы золота максимальные значения плотности энергии, при которых взрывной режим не реализуется (H_1), и минимальные значения плотности энергии, при которых реализуется взрывной режим (H_2). Зависимость имеет минимум, который приходится на радиус 60 нм. Важным параметром инициирования взрывного разложения энергетических материалов является необходимая при данной длительности импульса температура перехода реакции в самоускоряющийся режим (аналог температуры вспышки).

На рис. 1 представлена рассчитанная зависимость от радиуса наночастицы золота максимальной температуры очага реакции, создаваемой импульсом длительностью 12 нс. При увеличении размера очага реакции необходимая для перехода реакции в самоускоряющийся режим температура существенно (на 50°) уменьшается.

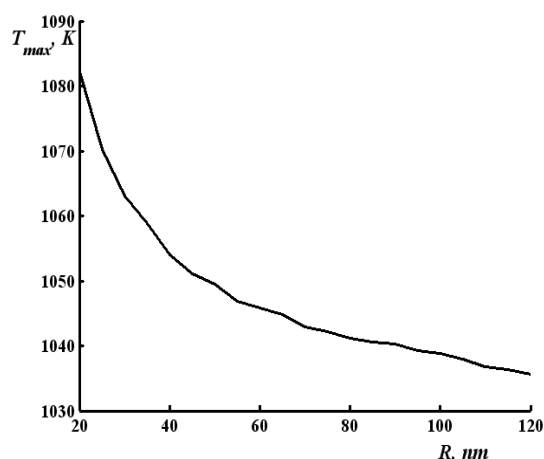


Рис. 1. Рассчитанная зависимость максимальной температуры очага реакции, создаваемой в наночастице золота импульсом длительностью 12 нс от радиуса включения

Оценим условия зажигания образца в рамках модели. Увеличение температуры матрицы определяется выражением [17]:

$$dT = T - T_0 = \pi R^2 H / (cV + c_1 V_1), \quad (4)$$

где $V_1 = 4\pi R^3 / 3$ - объем включения,

V - прогретый объем азида на момент окончания импульса, который во втором приближении по тол-

щине прогретого слоя $h = \sqrt{2\alpha/k_i} = 33$ нм определяется выражением:

$$V \approx 4\pi (R^2 h + Rh^2). \quad (5)$$

Тогда максимальное изменение температуры в процессе разогрева лазерным импульсом с плотностью энергии H для включения радиуса R определяется выражением:

$$dT = \frac{\pi R^2 H}{\frac{4}{3}\pi c_1 R^3 + 4\pi c(R^2 h + Rh^2 + h^3/3)}. \quad (6)$$

В дальнейшем величина $h^3/3$ считается малой и не оказывающей влияние на результат суммирования.

Величину $\sqrt{3\tilde{n}/c_1}$ обозначим K и получим:

$$dT = \frac{\pi R^2 H}{4\pi(R^2 h + Rh^2 + \frac{1}{K^2} R^3)c}. \quad (7)$$

Таблица 1

Рассчитанные при радиусах наночастиц золота R максимальные значения плотности энергии, при которых взрывной режим не реализуется (H_1), и минимальные значения плотности энергии, при которых реализуется взрывной режим (H_2)

R, нм	H_1 , Дж/см ²	H_2 , Дж/см ²
20	0.0788076171875	0.0788125
25	0.06953515625	0.0695400390625
30	0.06403001521722	0.06403409078353
35	0.06056623805122	0.06057071367645
40	0.058349609375	0.058353515625
45	0.0569375	0.05694140625
50	0.05608415260315	0.05608843107224
55	0.0556435546875	0.0556474609375
60	0.0554931640625	0.0554970703125
65	0.05557934570312	0.05557507324219
70	0.05582152214050	0.05582691650391
75	0.05620703125	0.0562109375
80	0.05670557861328	0.05670854663849
85	0.05729516601563	0.057298828125
90	0.05795692348480	0.05796153173447
95	0.05867846221924	0.05868254470825
100	0.05945623928070	0.05945978762817
105	0.06027734375	0.06028125
110	0.06113033447266	0.06113618164063
115	0.0620234375	0.06202734375
120	0.06294154815674	0.06294489135742

Для определения максимальной температуры разогрева в поле лазерного излучения находим производную левой части уравнения (7) по R и приравняем её к 0:

$$Rh + h^2 + \frac{1}{K^2} R^2 - Rh - 2 \frac{1}{K^2} R^2 = 0. \quad (8)$$

Из (8) получаем значения радиуса наночастицы R_{max} , соответствующего максимуму разогрева:

$$R_{max} = Kh = 60.8 \text{ нм}. \quad (9)$$

Оцененное значение R_{max} практически совпадает с рассчитанным по полной модели (1 – 3) и представленным в таблице 1. Максимальная температура разо-

грева, возможная при данной энергии и длительности импульса, будет составлять:

$$\delta T = \frac{HK}{4h\rho c(K+2)}. \quad (10)$$

В результате получается, что зависимость максимальной температуры нагрева от радиуса включения при постоянной плотности энергии импульса, недостаточной для реализации взрывного разложения имеет максимум, положение которого соответствует минимуму на зависимости критической плотности энергии инициирования от радиуса наночастицы (60 нм).

Авторы выражают глубокую благодарность научному руководителю, профессору А. В. Каленскому.

Литература

1. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Фурега Р. И., Звекон А. А., Каленский А. В. Взрывчатое разложение ТЭНа с нанодобавками алюминия при воздействии импульсного лазерного излучения различной длины волны // *Химическая физика*. 2013. Т. 32. № 8. С. 39 – 42.
2. Ананьева М. В., Звекон А. А., Зыков И. Ю., Каленский А. В., Никитин А. П. Перспективные составы для капсуля оптического детонатора // *Перспективные материалы*. 2014. № 7. С. 5 – 12.
3. Боровикова А. П., Каленский А. В., Зыков И. Ю. Пространственно-временные характеристики волны горения в азиде серебра // *Аспирант*. 2014. № 3. С. 37 – 42.
4. 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.
5. Гришаева Е. А., Каленский А. В., Ананьева М. В., Звекон А. А. Неизотермическая модель разветвленной цепной реакции взрывного разложения энергетических материалов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2013. Т. 10. № 1. С. 44 – 49.
6. Зыков И. Ю. Критическая плотность энергии инициирования тэна с добавками наночастиц алюминия // *Международное научное издание «Современные фундаментальные и прикладные исследования»*. 2013. № 1(8). С. 79 – 84.
7. Каленский А. В., Ананьева М. В., Звекон А. А., Зыков И. Ю. Спектральная зависимость критической плотности энергии инициирования композитов на основе пентаэритриттетранитрата с наночастицами никеля. *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2014. Т. 11. № 3. С. 340 – 345.
8. Каленский А. В., Ананьева М. В., Кригер В. Г., Звекон А. А. Коэффициент захвата электронных носителей заряда на экранированном отталкивающем центре // *Химическая физика*. 2014. Т. 33. № 4. С. 11 – 16.
9. Каленский А. В., Звекон А. А., Ананьева М. А., 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.
10. Кригер В. Г., Каленский А. В. Определение ширины фронта волны реакции взрывного разложения азид серебра // *Физика горения и взрыва*. 2012. Т. 48. № 4. С. 129 – 136.
11. Кригер В. Г., Каленский А. В., Ананьева М. В., Боровикова А. П. Зависимость критической плотности энергии инициирования взрывного разложения азид серебра от размеров монокристаллов // *Физика горения и взрыва*. 2008. Т. 44. № 2. С. 76 – 78.
12. Кригер В. Г., Каленский А. В., Захаров Ю. А., Ципилев В. П. Механизм твердофазной цепной реакции // *Материаловедение*. 2006. № 9. С. 14 – 21.
13. Кригер В. Г., Каленский А. В., Звекон А. А. Релаксация электронно-возбужденных продуктов твердофазной реакции в кристаллической решетке // *Химическая физика*. 2012. Т. 31. № 1. С. 18 – 22.
14. Кригер В. Г., Каленский А. В., Звекон 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.
15. Кригер В. Г., Каленский А. В., Звекон А. А., Ананьева М. В., Боровикова А. П., Зыков И. Ю. Определение пространственных характеристик волны цепной реакции в азиде серебра // *Химическая физика*. 2014. Т. 33. № 8. С. 22 – 29.
16. Кригер В. Г., Каленский А. В., Звекон А. А., Боровикова А. П., Гришаева Е. А. Определение ширины фронта волны реакции взрывного разложения азид серебра // *Физика горения и взрыва*. 2012. Т. 48. № 4. С. 129 – 136.
17. Кригер В. Г., Каленский А. В., Звекон А. А., Зыков И. Ю., Адуев Б. П. Влияние эффективности поглощения лазерного излучения на температуру разогрева включения в прозрачных средах // *Физика горения и взрыва*. 2012. Т. 48. № 6. С. 54 – 58.

18. Кригер В. Г., Каленский А. В., Звекон А. А., Зыков И. Ю., Никитин А. П. Процессы теплопереноса при лазерном разогреве включений в инертной матрице // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т. 20. № 3. С. 375 – 382.
19. Кригер В. Г., Каленский А. В., Коньков В. В. Пороговая энергия инициирования азида серебра эксимерным лазером // Материаловедение. 2003. № 7. С. 2 – 8.
20. Никитин А. П. Расчет параметров инициирования взрывного разложения тэна с наночастицами хрома // Международное научное издание «Современные фундаментальные и прикладные исследования». 2013. № 2(9). С. 29 – 34.
21. Чумаков Ю. А., Князева А. Г. Инициирование реакции в окрестности одиночной частицы, нагреваемой СВЧ излучением // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 28. № 2. С. 24 – 30.
22. Ananyeva M. V., Kriger V. G., Kalenskii A. V., Zvekov A. A., Borovicova A. P., Grishaeva E. A., Zycov I. Yu. Comparative Analysis of Energetic Materials Explosion Chain and Thermal Mechanisms // Известия вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 11/3. С. 13 – 17.
23. Kalenskii A. V., Kriger V. G., Zvekov A. A., Grishaeva E. A., Zycov I. Yu., Nikitin A. P. The Microcenter Heat Explosion Model Modernization // Известия вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 11/3. С. 62 – 66.

Информация об авторах:

Лукатова Светлана Георгиевна – магистрант химического факультета КемГУ, kriger@kemsu.ru.

Svetlana G. Lukatova – Master’s Degree student at the Faculty of Chemistry, Kemerovo State University.

(Научный руководитель: Каленский Александр Васильевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии твердого тела КемГУ.

Scientific advisor: Aleksandr V. Kalenskiy – Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University).

Одинцова Оксана Витальевна – студентка химического факультета КемГУ, kriger@kemsu.ru.

Oksana V. Odintsova – student at the Faculty of Chemistry, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 21.10.2014 г.