ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОРОГ ЛАЗЕРНОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ ТЭНА С ВКЛЮЧЕНИЯМИ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКОЙ НЕОДИМОВОГО ЛАЗЕРА

И. Ю. Лисков, А. П. Никитин, Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов

EFFECT OF THE INITIAL TEMPERATURE ON INITIATION THRESHOLD OF PETN WITH THE INCLUSION OF ALUMINUM NANOPARTICLES WITH THE SECOND HARMONIC OF A NEODYMIUM LASER

I. Yu. Liskov, A. P. Nikitin, B. P. Aduev, D. R. Nurmukhametov

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-98032 *p_сибирь_а на оборудовании КемЦКП.*

В работе приведены результаты исследований влияния начальной температуры на порог взрывчатого разложения тэна и тэна с включениями Al 0.1 % по массе при инициировании первой и второй гармониками лазера. Результаты экспериментов свидетельствуют об идентичности протекания процессов развития взрывчатого разложения при инициировании первой и второй гармониками лазера с одинаковой эффективной энергией активации 0.4 эВ. Различие абсолютных значений порогов инициирования при инициировании первой и второй гармониками в условиях эксперимента связано с различием эффективности поглощения излучения.

The results of studying the effect of the initial temperature on the threshold of explosive decomposition of PETN and PETN with inclusions of Al 0,1 % by weight at the initiation of the first and second harmonics of the laser are presented. The experimental results indicate the identity of the development processes of explosive decomposition in the initiation with the first and second harmonics of the laser with the same effective activation energy of 0.4 eV. The difference of the absolute values of the thresholds of initiation at the initiation with the first and second harmonics in the experimental conditions is due to differences in the efficiency of absorption.

Ключевые слова: лазерное инициирование, взрыв, энергия активации, лазер, тетранитропентаэритрит, наночастицы металлов.

Keywords: laser initiation, explosion, activation energy, laser, tetranitropentaeritrit, metal nanoparticles.

Исследование температурной зависимости порога взрывного разложения при лазерном воздействии дает возможность получения информации о механизме инициирования взрыва [8].

В работах [1; 3; 6] исследованы зависимости порога взрывчатого разложения тетранитропентаэритрита (тэна) от начальной температуры образца при воздействии первой гармоникой неодимового лазера. Экспериментально показано, что добавки наночастиц алюминия позволяют снизить на два порядка критическую плотность энергии лазерного инициирования тэна [4; 11]. В работах [5; 7; 10 – 11; 13] 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 веществ, содержащих наночастицы металлов, в качестве капсульных составов для оптических систем инициирования.

В [1 – 3] предложена математическая модель, согласно которой инициирование химической реакции в композитном материале происходит в результате образования горячих точек в двух параллельных процессах: первый – термически активируемый, происходит в результате поглощения света структурными дефектами матрицы; второй – не зависящий от начальной температуры, и является следствием поглощения света наночастицами. При комнатной температуре основной вклад вносит второй процесс.

Целью настоящей работы является исследование порогов взрывчатого разложения от начальной температуры тэна и тэна с включениями Al 0,1 мас. % при воздействии первой (1064 нм) и второй (532 нм) гармоникой неодимового лазера и выяснение общности и отличия процессов инициирования

Методика эксперимента

Для подготовки образцов использовался синтезированный нами порошок тэна с размерами зерен в максимуме распределения 1.5 мкм и порошок алюминия, изготовленный методом газофазного синтеза в Институте физики металлов УрО РАН, с диаметром частиц в максимуме распределения 100 – 120 нм. Количественное содержание окиси алюминия (Al₂O₃), рассчитанное по результатам электронно-зондового микроанализа (рентгеновская флюоресценция), проведенного при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM63901А, оснащенного спектрометром JEOL JED2400, составило 25 % по массе.

Проводилась следующая процедура подготовки образцов. В порошок тэна добавлялись наночастицы Al до получения нужной концентрации. Смесь помещалась в гексан и перемешивалась в ультразвуковой ванне для получения равномерного распределения наночастиц в объеме смеси. После этого производилось испарение гексана, сушка смеси и навеска образца, величина которой составляла 20 ± 2 мг.

ХИМИЯ

Методика эксперимента аналогична применяемой в [1; 5]. Навеска порошка помещалась в лунку медного нагревателя Ø 3 мм, нагревалась до 450 К (температура плавления тэна $T_m = 414.3$ К [14]), после чего нагреватель выключался и образец охлаждался до требуемой температуры. В качестве источника инициирования использовался YAG:Nd³⁺ лазер, работающий в режиме модуляции добротности на основной частоте ($\lambda = 1064$ нм) с длительностью импульса на половине амплитуды 14 нс. Лазерный пучок формировался с помощью линзы (фокусное расстояние 0.35 м) в пятно диаметром 2.5 мм на поверхности образца. Энергия импульса варьировалась с помощью калиброванных светофильтров. Нестабильность энергии инициирующего импульса не превышала 3%.



Рис. 1. Зависимость пороговой плотности энергии инициирования H_{cr} от начальной температуры для образцов тэна. 1 – при инициировании второй гармоникой (532 нм); 2 – при инициировании первой гармоникой (1064 нм)

Результаты

На рис. 1 и 2 представлены результаты при инициировании взрыва тэна первой (1064 нм) и второй гармоникой (532 нм). Как следует из рис. 1 и 2, зависимости H_{cr} от начальной температуры описываются выражением

$$H_{\rm cr} = H_0 \exp(E_a / kT), \qquad (1)$$

где H_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации.

При этом в обоих случаях энергия активации $E_a \approx 0.4$ эВ, однако, абсолютные значения H_{cr} при инициировании первой гармоники значительно превышают таковые при инициировании второй гармоникой во всем исследованном температурном интервале.

Одинаковые значения энергии активации E_a при инициировании взрыва тэна первой и второй гармоникой лазера позволяют сделать вывод, что после поглощения световой энергии развитие химической реакции в обоих случаях проходит по одной и той же схеме. Различие заключается в механизмах поглоще-

Лазерный импульс воздействовал на открытую поверхность образца, как в работах [1; 5]. Факт взрыва фиксировался как по возникновению громкого звукового, так и токового сигнала, обусловленного замыканием тестового разрядного промежутка, разлетающимися продуктами взрыва [5]. При отсутствии взрыва отсутствовал токовый сигнал, наблюдалось растрескивание образца и образование каверны на его поверхности.

Использовалась первая (1064 нм) и вторая (532 нм) гармоника неодимового лазера. Измерялась зависимость вероятности взрыва P от плотности энергии инициирования импульса H при различных начальных температурах образцов и определялась критическая плотность H_{cr} , соответствующая 50 % вероятности взрыва.



Рис. 2. Зависимость пороговой плотности энергии инициирования H_{cr} от начальной температуры в координатах In H_c от 1/Т. Прямые – аппроксимация выражением (1) при E_a = 0.4 эВ. 1 – при инициировании второй гармоникой (532 нм); 2 – при инициировании первой гармоникой (1064 нм)

ния энергии излучения. Как показано в работе [2], при воздействии второй гармоники лазера ионизация молекул тэна происходит по механизму двухфотонного поглощения $\beta = 300$ см/ГВт. Согласно [15], при воздействии первой гармоникой лазера в зоне воздействия возникают свободные носители заряда в результате ионизации дефектных мест кристалла, что приводит к нелинейному росту поглощения свободных носителей по лавинному механизму и оптическому пробою.

В обоих случаях результатом поглощения света первичными продуктами являются свободные электроны и ионизированные молекулы тэна. Из эксперимента следует, что эффективность ионизации второй гармоникой выше, чем первой, что, по-видимому, и приводит к меньшим порогам взрывчатого разложения.

В следующей серии экспериментов было исследовано влияние начальной температуры на порог лазерного инициирования тэна с добавками наночастиц алюминия.

Данные для *H*_{cr} представлены на рис. 3 и 4.



Рис. 3. Экспериментальная зависимость пороговой плотности энергии инициирования H_{cr} от температуры для образцов тэна, содержащих 0,1 % наночастиц Al. 1 – первая гармоника (1064 нм); 2 – вторая гармоника (532 нм)

Обработку результатов проводили с использованием выражения для H_{cr} , полученного в работе [1] в рамках микроочаговой тепловой теории зажигания в предположении, что образование горячих точек при поглощении световой энергии связано с двумя параллельными процессами:

$$H_{cr}(T) = \frac{B}{1 + \frac{W_n}{W_r}},$$
 (2)

где B — критическая энергия инициирования при $T \rightarrow 0$, когда образование горячих точек связано только с поглощением света включениями; W_n — затраты энергии в единице объема на образование очагов химического разложения в окрестности наночастиц в результате поглощения лазерного излучения; $W_t = W_0 \exp(E/kT)$ — затраты энергии в единице объема на образование очагов химического разложения в результате поглощения лазерного излучения в результате поглощения лазерного излучения в окрестности структурных дефектов; W_0 — предэкспоненциальный множитель, E — эффективная энергия активации инициирования химической реакции.

Как и в [1], представим выражение (1) в виде:

$$\ln\left(\frac{B}{H_{cr}} - 1\right) = \ln\frac{W_n}{W_0} - \frac{E}{kT}.$$
(3)

Уравнение (3) линеаризуется, если в качестве аргумента использовать 1/T, величина *В* является подгоночным параметром.

Прямые на рис. 4 построены методом наименьших квадратов при значениях параметра $B = 5.7 \text{ Дж/см}^2$

для инициирования первой гармоникой лазера при коэффициенте корреляций 0.99 и $B = 4.2 \text{ Дж/см}^2$ для инициирования второй гармоникой лазера при коэффициенте корреляций 0,98.

Значения $W_n/W_0 = 2 \cdot 10^6$, E = 0.45 эВ совпадают для обеих прямых, что позволяет сделать вывод о



Рис. 4. Зависимость критической плотности энергии инициирования H_{cr} от температуры для образцов тэна, содержащих 0,1 % наночастиц Al в спрямляющих координатах (2). 1 – первая гармоника (1064 нм); 2 – вторая гармоника (532 нм)

том, что процессы инициирования химической реакции при воздействии на исследуемый композитный состав первой и второй гармоникой лазера практически одинаково. Меньшее значение H_{cr} при инициировании материала второй гармоникой лазера во всем температурном диапазоне связано с различием величин В.

В работе [15] на аналогичных образцах при комнатной температуре экспериментально показано, что порог инициирования второй гармоникой ниже, чем первой, и проведен теоретический расчет зависимости эффективного коэффициента поглощения света [9; 12] для тэна с наночастицами АІ в зависимости от размеров включений для первой и второй гармоники, из которых следует, что при диаметрах наночастиц Al в тэне менее 200 нм эффективность поглощения второй гармоникой больше, чем первой. Суммируя полученные результаты, можно сделать вывод, что механизм инициирования химической реакции в композитном материале тэн-алюминий в температурном интервале 300 - 445 К одинаков при воздействии первой и второй гармониками лазера, а различия в порогах инициирования связаны с большей эффективностью поглощения света второй гармоникой частицами алюминия диаметром менее 200 нм.

Детальное рассмотрение физического смысла полученной величины энергии активации *E* требует установления микромеханизма разложения молекулы тэна при поглощении лазерного излучения и выходит за рамки данной работы.

Литература

1. Адуев Б. П., Белокуров Г. М., Нурмухаметов Д. Р. Влияние начальной температуры на порог лазерного инициирования тетранитропентаэритрита с добавками наночастиц алюминия // Химическая физика. 2012. Т. 31. № 7. С. 56 – 60.

2. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Лисков И. Ю., Фурега Р. И Инициирование взрыва тэна при воздействии импульсом второй гармоники неодимового лазера // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. №. 1. С. 124 – 129.

3. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Пузынин А. В. Лазерное инициирование смеси тэна с наночастицами NiC при повышенных температурах // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 5. С. 71 – 75.

4. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Фурега Р. И., Звеков 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.

5. Алукер Э. Д., Кречетов А. Г., Лобойко Б. Г., Нурмухаметов Д. Р., Филин В. П., Казакова Е. А. Влияние температуры на лазерное инициирование тетранитрата пентаэритрита // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 5. С. 53 – 55.

6. Алукер Э. Д., Кречетов А. Г., Митрофанов А. Ю. Лазерное инициирование тэна: режим резонансного фотоинициирования // Вестник Кемеровского государственного университета. 2013. № 3(55). С. 54 – 60.

7. Ананьева М. В., Звеков А. А., Зыков И. Ю., Каленский А. В., Никитин А. П. Перспективные составы для капсюля оптического детонатора // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 5 – 12.

8. Буркина Р. С., Морозова Е. Ю., Ципилев В. П. Инициирование реакционно-способного вещества потоком излучения при поглощении его неоднородностями вещества // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47. № 5. С. 95 – 105.

9. Зыков И. Ю. Критическая плотность энергии инициирования тэна с добавками наночастиц алюминия // Современные фундаментальные и прикладные исследования. 2013. № 1(8). С. 79 – 84.

10. Каленский А. В., Ананьева М. В., Звеков 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. 40 – 345.

11. 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.

12. Кригер В. Г., Каленский А. В., Звеков 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.

13. 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.

14. Орлова Е. Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ: учебник для вузов. Л.: Химия. 1981. 312 с.

15. Таржанов В. И., Зинченко А. Д., Сдобнов В. И. Лазерное инициирование тэна // Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32. № 4. С. 113 – 119.

Информация об авторах:

Лисков Игорь Юрьевич – инженер Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, lesinko-iuxm@yandex.ru.

Igor Yu. Liskov – engineer at the Institute of Coal Chemistry and Materials Science of the Siberian branch of the RAS.

Никитин Андрей Павлович – аспирант Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, lesinko-iuxm@yandex.ru.

Andrey P. Nikitin – post-graduate student at the Institute of Coal Chemistry and Materials Science of the Siberian branch of the RAS.

Адуев Борис Петрович – доктор физико-математических наук, заместитель директора Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, <u>lesinko-iuxm@yandex.ru</u>.

Boris P. Aduev – Doctor of Physics and Mathematics, Deputy Director of the Institute of Coal Chemistry and Materials Science of the Siberian branch of the RAS.

Нурмухаметов Денис Рамильевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово, <u>lesinko-iuxm@yandex.ru</u>.

Denis R. Nurmukhametov – Candidate of Physics and Mathematics, Research Associate at the Institute of Coal Chemistry and Materials Science of the Siberian branch of the RAS.

Статья поступила в редколлегию 22.10.2014 г.