

Кинетические закономерности взрывчатого разложения таблеток тетраэритриттетранитрат-алюминий

© А.В. Каленский,¹ М.В. Ананьева,¹ А.А. Звекон,² И.Ю. Зыков¹

¹ Кемеровский государственный университет,
650043 Кемерово, Россия

² Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
650000 Кемерово, Россия
e-mail: kriger@kemsu.ru

(Поступило в Редакцию 30 мая 2014 г.)

С высоким временным разрешением исследованы кинетические закономерности взрывчатого разложения прессованных таблеток пентаэритриттетранитрат-алюминий при лазерном импульсном возбуждении (длина волны 1064 nm, длительность на полувысоте — 12 ns). Исследован допороговый режим свечения, наблюдаемый при плотности энергии импульса менее 1 J/cm^2 . Начальный участок увеличения интенсивности свечения описан функцией Гаусса с эффективной константой $k = (1.2 + 0.2) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Характерные времена спада для образцов — около 40 ns. Общая длительность свечения не превышает 100 ns. Сопровождающее взрывчатое разложение начинается во время действия импульса, индукционный период — отсутствует. На начальном участке увеличения интенсивности свечения сигнал описан функцией Гаусса с эффективной константой $k = (1.4 + 0.1) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Кинетика взрывного свечения — бикстремальная. Первый максимум практически совпадает с максимумом интенсивности воздействия, протяженность второго пика до 600 ns. Результаты интерпретированы в рамках микроочаговой модели теплового взрыва.

Введение

Повышение безопасности взрывных работ требует перехода к использованию оптических детонаторов. Электродетонаторы имеют относительно высокую чувствительность к механическим воздействиям, повышенную пожароопасность, подвержены несанкционированным подрывам из-за воздействия электромагнитных наводок и статического электричества. Однако перспектива применения оптических методов инициирования в настоящее время существенно ограничена высокими порогами взрывчатого разложения бризантных энергетических материалов. В связи с этим необходима разработка материалов, обладающих высокой чувствительностью к лазерным импульсам при сохранении чувствительности к другим типам воздействия.

Одним из перспективных направлений создания капсулей оптических детонаторов является введение в существующие взрывчатые вещества светопоглощающих наночастиц металлов [1,2]. В работах [3–5] экспериментально определены значения порогов инициирования взрывчатого разложения пентаэритриттетранитрата (тэн) с добавками наночастиц алюминия. Показано, что полученные материалы проявляют чувствительность к лазерному воздействию на уровне 1 J/cm^2 (при неизменном пороге инициирования ударом), что на два порядка меньше по сравнению с чистыми прессованными таблетками тэна [6], имеющими критическую плотность энергии инициирования не менее 100 J/cm^2 . Следовательно, таблетки тэн-алюминий могут быть использованы в качестве капсульных составов для оптических детонаторов, а исследование кинетических закономерностей

взрывчатого разложения этих объектов является актуальным. Целью настоящей работы является экспериментальное исследование с высоким временным разрешением кинетических закономерностей свечения, сопровождающего взрывчатое разложение прессованных таблеток тэн-алюминий при инициировании импульсом неодимового лазера.

1. Методика эксперимента

Схема экспериментальной установки приведена в [7]. В качестве источника лазерных импульсов использован лазер на иттрий алюминиевом гранате с примесью неодима, работающий в режиме модуляции добротности. Длительность импульса излучения 12 ns, максимальная энергия в импульсе на основной частоте 1.54 J. Формирование пучка с однородным распределением освещенности и резким контрастом на границах достигалось проекционным способом [7–9]. Использование проекционного способа позволяет регистрировать свечение только с участка образца, облучаемого лазерным пучком. Аprobация методики при исследовании кинетических закономерностей взрывчатого разложения кристаллов азида серебра позволила разделить процессы зарождения, распространения реакции и разлета продуктов взрыва, определить время развития реакции в конденсированной фазе [8–11]. В настоящей работе методика применена для исследования процессов взрывчатого разложения прессованных таблеток (композитов) тэн-алюминий, инициированных импульсом неодимового лазера. В качестве экспериментальных образцов использовались прессованные таблетки тэна с добавками наночастиц алюми-

ния 0.1% по массе. Готовилась механическая смесь порошка тэна с гранулометрическим распределением, имеющим максимум при $1-2 \mu\text{m}$, и порошка алюминия с максимумом распределения при диаметрах наночастиц $100-120 \text{ nm}$. Смесь перемешивалась в ультразвуковой ванне для получения равномерного распределения частиц по объему. Образцы прессовались в течение 30 min при максимальном давлении 1.8 GPa с помощью гидравлического пресса. Прессование осуществлялось с использованием прессформы в медной пластине толщиной 1 mm, в центре которой имелось отверстие диаметром 3 mm [3–5]. В результате получались образцы диаметром 3 mm, толщиной 1 mm, массой $12.2 \pm 0.2 \text{ mg}$ и плотностью $1.73 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$.

Для исследования возникающего свечения использовалась схема с фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) панорамного обзора, фиксирующего излучение со всего объема ячейки, и вторым ФЭУ, фиксирующим свечение из зоны облучения [9]. Экспериментальные осциллограммы взрывчатого свечения таблеток проходили компьютерную обработку, в ходе которой определялся индукционный период и вычислялись эффективные константы свечения. Эффективная константа скорости роста сигнала свечения рассчитывалась при аппроксимировании переднего фронта свечения функцией Гаусса.

2. Результаты эксперимента

Предварительный эксперимент проводился с фотопленкой для определения времени синхронизации сигналов [8–10]. При вариации времени синхронизации и амплитуды сигналов на переднем фронте минимизировалась сумма квадратов отклонений сигналов ФЭУ и импульса. В результате поглощения импульса появляется свечение, фиксируемое ФЭУ зонного и панорамного обзоров. Синхронизированная осциллограмма свечения фотопленки, облучаемой лазерным импульсом, представлена на рис. 1, где 1 — сигнал импульса, 2 — ФЭУ зонного и 3 — панорамного обзоров. Полученное время синхронизации составило 10 ns для ФЭУ зонного и 17 ns панорамного обзоров. Зависимость мощности излучения лазерного импульса, падающего на наночастицу алюминия радиуса R , от времени ($J(t)$), близка к функции Гаусса [8]. Принимая за начало отсчета времени положение максимальной интенсивности импульса и нормируя (интегрируя по времени действия импульса) на H_0 (плотность энергии за импульс), получаем для $J(t)$ выражение

$$J(t) = \sqrt{\pi} k_i R^2 H_0 \exp(-k_i^2 t^2), \quad (1)$$

где $k_i = 1.39 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ — параметр, характеризующий длительность импульса на полувысоте ($\tau = 2\sqrt{\ln 2}/k_i = 12 \text{ ns}$), H_0 — плотность энергии импульса.

При облучении прессованных таблеток тэн-алюминий, накрытых стеклянной пластиной, импульсом с плотностью энергии, меньшей 1 J/cm^2 , взрывчатого разложения

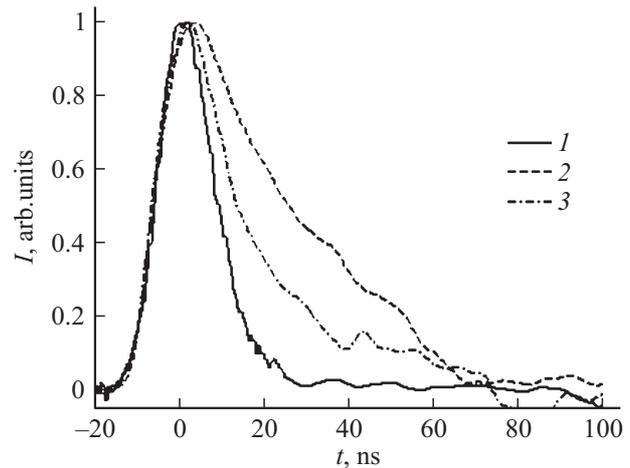


Рис. 1. Синхронизированные временные сигналы свечения фотопленки. 1 — инициирующий импульс, 2 — ФЭУ зонного обзора, 3 — ФЭУ панорамного обзора. Время синхронизации 10 ns для зонного ФЭУ, 17 ns — для обзорного.

не наблюдалось. Используемой плотности энергии достаточно для начала растрескивания образцов и выброса части вещества образца с образованием каверны. На рис. 2 приведены типичные осциллограммы свечения в допороговом режиме (при плотности энергии импульса, недостаточной для инициирования взрывчатого разложения), на которых сигналы ФЭУ зонного и панорамного обзоров сдвинуты на время синхронизации. Кривые имеют один максимум, передние фронты всех трех кривых совпадают, следовательно, интенсивность свечения пропорциональна поглощаемой интенсивности импульса. Эффективные константы скорости нарастания сигналов и импульса, вычисляемые при их аппроксимации функцией ошибок, близки и составляют $(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. На заднем фронте спад интенсивности свечения из зоны

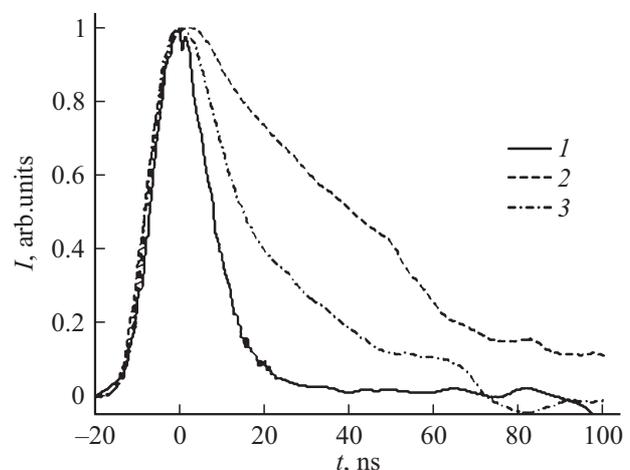


Рис. 2. Временные синхронизированные сигналы свечения прессованных таблеток тэн-алюминий, инициированные импульсом в допороговом режиме. 1 — инициирующий импульс, 2 — ФЭУ зонного обзора, 3 — ФЭУ панорамного обзора.

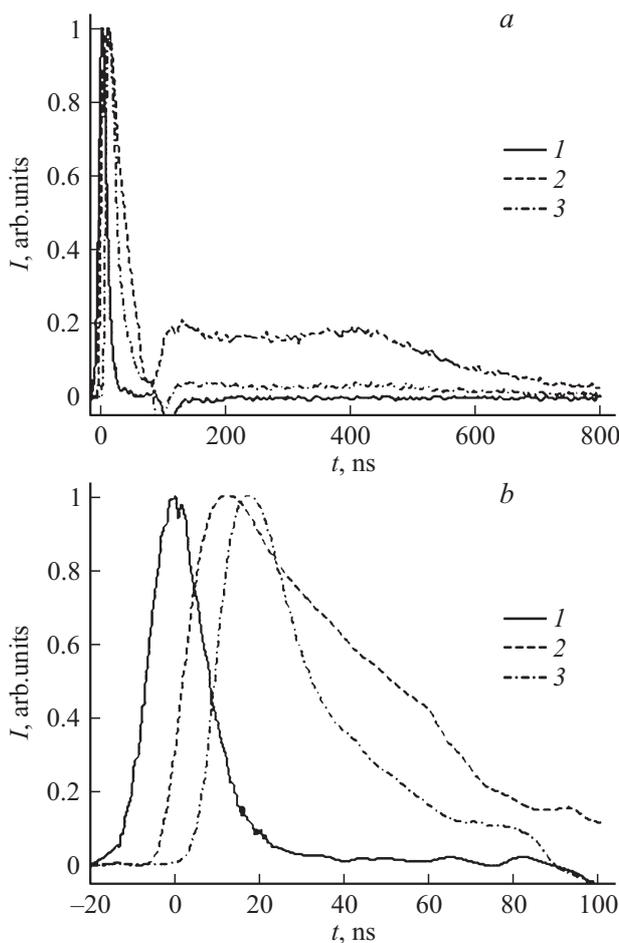


Рис. 3. Осциллограммы свечения в условиях взрывчатого разложения. 1 — инициирующий импульс, 2 — ФЭУ зонного обзора, 3 — ФЭУ панорамного обзора. *a* — полная осциллограмма, *b* — начальный участок.

воздействия происходит медленнее, чем со всей ячейки. Характерные времена спада для образцов — около 40 ns. Общая длительность свечения не превышает 100 ns.

В следующей серии экспериментов исследовалась кинетика свечения в условиях лазерного облучения прессованных таблеток тэн-алюминий не накрытых стеклянной пластиной, импульсом излучения с плотностью энергии от 1.7 до 4 J/cm². При этом наблюдается растрескивание и выброс вещества с образованием каверн. Полученные сигналы свечения являются моноэкстремальными кривыми. Начальные участки нарастания интенсивности свечения, фиксируемые ФЭУ зонного и панорамного обзоров, практически совпадают. Однако максимум на кинетической кривой интенсивности свечения, полученной из зоны воздействия, практически совпадает с максимальной интенсивностью воздействия лазера, тогда как интенсивность свечения, фиксируемого ФЭУ панорамного обзора, достигает максимума на 4–8 ns раньше. Передний фронт сигнала импульса более пологий, чем у свечения. Эффективные константы гауссового роста сигналов свечения ФЭУ зонного и

панорамного обзоров составляют $(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Хотя на переднем фронте сигналы ФЭУ совпадают, далее сигнал ФЭУ зонного обзора становится более протяженным, чем обзорного. Данный эффект отличен от наблюдаемого в случае взрывного свечения азида серебра [8], где сигнал из зоны воздействия был всегда короче сигнала, наблюдаемого со всей ячейки.

Получены кинетические зависимости свечения, сопровождающего взрывчатое разложение, которое наблюдается при облучения прессованных таблеток тэн-алюминий, накрытых стеклянной пластиной, импульсом с плотностью энергии более 1.7 J/cm². Взрыв сопровождается громким звуком и полным выносом энергетического материала, запрессованного в медную пластину. На алюминиевой подложке для образца остается круглый след. На начальном участке увеличения интенсивности свечения, фиксируемого ФЭУ зонного и панорамного обзоров (рис. 3), описываются функцией Гаусса с эффективной константой $k = (1.4 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Кинетика свечения фиксируемого из зоны воздействия становится биэкстремальной, причем первый максимум практически совпадает с максимумом интенсивности воздействия, а второй представляет собой длинное плато, протяженностью до 600 ns и спадом в течение 200 ns. Максимум свечения, фиксируемого со всей ячейки, наблюдается раньше максимума интенсивности импульса. Отличительной особенностью кинетических закономерностей взрывчатого разложения прессованных таблеток тэн-алюминий является отсутствие индукционного периода. Свечение начинается сразу (аналогично радиолюминесценции) с действием импульса на 10–20 ns раньше поглощения образцом пороговой энергии инициирования взрывчатого разложения.

3. Микроочаговая модель теплового взрыва

Система дифференциальных уравнений, описывающая процессы кондуктивного теплопереноса во включении и среде с реакцией экзотермического разложения для сферической симметрии, имеет вид [5,12]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{Q}{c} k_0 n \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right), \quad x > R,$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -k_0 n \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right), \quad x > R,$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_M \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad x < R, \quad (2)$$

где T — температура, n — доля неразложившегося взрывчатого вещества (с начальными условиями $n = 1$), $\alpha = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ sm}^2 \text{ s}^{-1}$ и $\alpha_M = 0.97 \text{ sm}^2 \text{ s}^{-1}$ — коэффициенты температуропроводности тэна и алюминия, k_B — постоянная Больцмана, $E = 165 \text{ kJ}/(\text{mole K})$ — энергия активации, $Q = 9.64 \text{ kJ}/\text{sm}^3$ — тепловой эффект разложения, $k_0 = 1.2 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ [4] — предэкспонент,

$c = 2.22 \text{ kJ}/(\text{sm}^3\text{K})$ и $c_M = 2.7 \text{ kJ}/(\text{sm}^3\text{K})$ — объемные теплоемкости тэна и алюминия.

Использование сферической симметрии связано с многократным рассеянием света на границах зерен и наночастиц металла. В силу хаотичности актов отражения происходит усреднение освещенности по направлениям, что и позволяет использовать (как и в работе [12]) при расчетах сферическую симметрию.

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

$$Q_{\text{abs}}J - c_M \alpha_M \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow R-0} + c \alpha \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow R+0} = 0, \quad (3)$$

где $J(t)$ — мощность излучения лазерного импульса, Q_{abs} — коэффициент эффективности поглощения лазерного излучения, зависящий от радиуса наночастицы [13]. На границе рассматриваемой области (включение и слой энергетического материала толщиной $8R$) ставилось условие первого рода $T = 300 \text{ K}$.

Численное решение уравнений модели (1)–(3) выполнялось на сетке с переменным шагом по координате. Для размеров включений $R \geq 30 \text{ nm}$ 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 $8R$. Шаг сетки внутри включения превышал шаг снаружи в $\sqrt{\alpha_M/\alpha}$ раз. Данная методика позволяет корректно учитывать поглощение света при помощи граничного условия (3) [14]. 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 $2.5 \cdot 10^{-5}$.

Расчет радиуса наиболее опасного включения проводили следующим образом. Коэффициент эффективности поглощения сферическим включением радиуса R рассчитывался в рамках теории Ми как разность коэффициентов эффективности экстинкции и рассеяния [13]. Основным параметром, определяющим зависимость $Q_{\text{abs}}(R)$, является комплексный показатель преломления (m_i), который значительно зависит от длины волны. Для первой гармоники неодимового лазера $m_i = 0.9437 - 8.055i$ [15]. По модели (1)–(3) определялась минимальная (критическая) плотность энергии при нескольких значениях радиуса наночастицы. Далее проводилась квадратичная интерполяция полученных результатов для оценки положения минимума. После этого рассчитывалась критическая плотность энергии в окрестности минимума. Процедура повторялась до тех пор пока точность определения координаты минимума не достигала 1 nm . Наименьшее значение плотности энергии импульса, приводящее

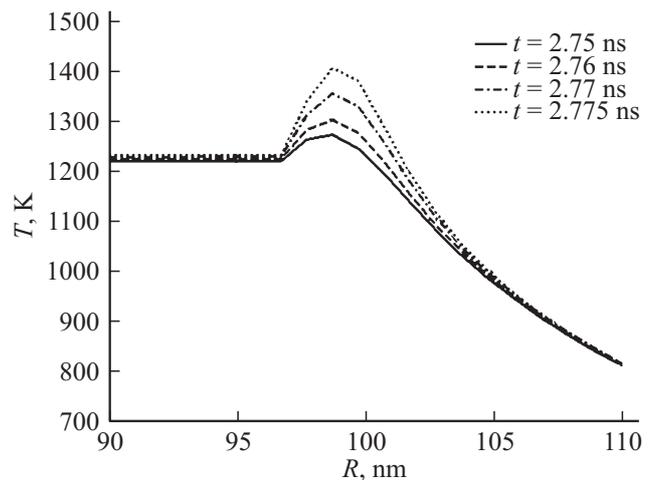


Рис. 4. Пространственное распределение температуры в системе тэн–алюминий (первая гармоника неодимового лазера, 25% превышение пороговой плотности энергии, моменты времени указаны в легенде).

к взрывчатому разложению образца (H_c), составляет $0.207 \text{ J}/\text{sm}^2$ для включения радиуса $R_c = 96.7 \text{ nm}$. На рис. 4 представлен результат моделирования процесса формирования очага взрывного разложения энергетического материала за счет поглощения энергии лазерного излучения на второй гармонике неодимового лазера при 25% превышении пороговой плотности энергии. Время отсчитывается от максимума интенсивности лазерного импульса, как принято в подобных задачах [5]. На графике представлен момент формирования очага взрывного разложения, который образуется не на границе тэн–наночастица, а в объеме энергетического материала. Расстояние, на котором начинается формирование очага реакции, обратно пропорционально

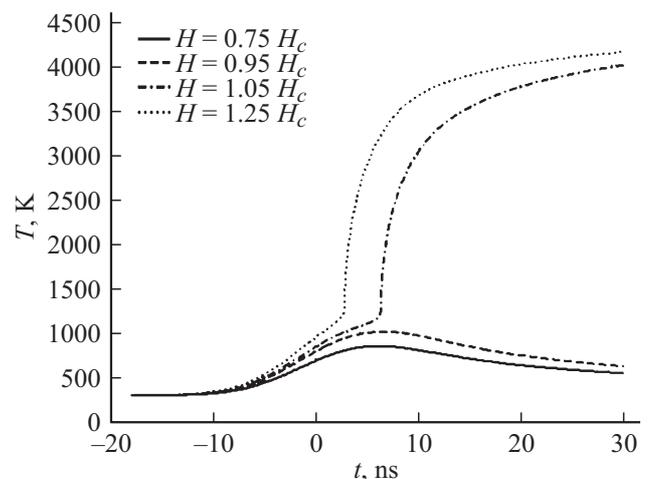


Рис. 5. Кинетика изменения температуры на границе алюминий–тэн при инициировании импульсом первой гармоники неодимового лазера при значениях плотности энергии $0.75H_c$, $0.95H_c$, $1.05H_c$, $1.25H_c$ (обозначения в легенде).

коэффициенту температуропроводности металла. Время начала формирования очага реакции составляет 2,7 ns, что меньше длительности импульса на полувысоте. На рис. 5 представлены рассчитанные временные зависимости температуры на границе тэн–алюминий для различных значений плотности энергии. Из рисунка видно, что при значении плотности энергии инициирования, меньше критического значения, происходит только нагрев системы с ее последующим остыванием, взрывного разложения не происходит. В случае превышения критической плотности энергии происходит резкий рост температуры, что соответствует тепловому взрыву. Однако индукционный период реакции, развивающейся по механизму теплового взрыва, отсутствует. Реакция начинает интенсивно ускоряться во время действия импульса при незначительном превышении критической плотности энергии импульса. Отсутствие индукционного периода может стать отличительной характеристикой теплового и цепного [9–11] взрывов.

Заключение

С высоким временным разрешением исследованы процессы взрывчатого разложения прессованных таблеток тэн-алюминий при лазерном импульсном возбуждении на длине волны 1064 nm. Исследованы кинетические закономерности допороговых и взрывных режимов разложения таблеток, определены эффективные константы наблюдаемого свечения. Свечение, сопровождающее как допороговые, так и взрывные режимы разложения, начинается во время действия импульса, индукционный период отсутствует. Начальный участок увеличения интенсивности свечения описывается функцией Гаусса с эффективными константами $(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ для допорогового и $(1.4 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ для взрывчатого разложения. Результаты интерпретируются в рамках микроочаговой модели теплового взрыва. Показано качественное согласие теоретических и экспериментальных результатов, отсутствие индукционного периода является характерным признаком микроочагового теплового взрыва, инициированного лазерным импульсом.

Авторы выражают глубокую благодарность профессорам В.Г. Кригер и В.П. Ципилеву за помощь в проведении экспериментов. Профессору Б.П. Адуеву за предоставление образцов и постоянный интерес к работе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-03-00534 А) и Министерства образования и науки РФ (госзадание № 2014/64).

Список литературы

- [1] Адуев Б.П., Белокуров Г.М., Гречин С.С., Лисков И.Ю. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 1. С. 61–66.
- [2] Каленский А.В., Звеков А.А., Ананьева М.В., Зыков И.Ю., Кригер В.Г., Адуев Б.П. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 3. С. 98–104.
- [3] Адуев Б.П., Белокуров Г.М., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В. // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48. № 3. С. 127–132.
- [4] Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Лисков И.Ю., Фурева Р.И. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 1. С. 124–129.
- [5] Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Фурева Р.И., Звеков А.А., Каленский А.В. // Химическая физика. 2013. Т. 32. № 8. С. 39–42.
- [6] Ханефит А.В., Долгачёв В.А. // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 1. С. 115–123.
- [7] Ципилев В.П. // Известия ТПУ. 2003. Т. 306. № 4. С. 99–103.
- [8] Кригер В.Г., Каленский А.В., Звеков А.А., Боровикова А.П., Гришаева Е.А. // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48. № 4. С. 129–136.
- [9] Кригер В.Г., Каленский А.В., Ананьева М.В., Боровикова А.П. // Физика горения и взрыва. 2008. № 2. Т. 44. С. 76–78.
- [10] Кригер В.Г., Ципилев В.П., Каленский А.В., Звеков А.А. // Физика горения и взрыва. 2009. Т. 45. № 6. С. 105–107.
- [11] Кригер В.Г., Каленский А.В., Звеков А.А. // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 1. С. 69–72.
- [12] Ананьева М.В., Каленский А.В., Гришаева Е.А., Зыков И.Ю., Никитин А.П. // Вестник Кемер. гос. ун-та. 2014. № 1-1 (57). С. 194–200.
- [13] Кригер В.Г., Каленский А.В., Звеков А.А., Зыков И.Ю., Адуев Б.П. // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48. № 6. С. 54–58.
- [14] Кригер В.Г., Каленский А.В., Звеков А.А., Зыков И.Ю., Никитин А.П. // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т. 20. № 3. С. 375–382.
- [15] Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия, 1984. 216 с.