

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ РЕАКЦИИ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ АЗИДОВ СЕРЕБРА И СВИНЦА

А.П. Боровикова, В.Г. Кригер, А.В. Каленский, В.П. Ципилев, А.А. Звеков

Получены основные закономерности распространения фронта реакции взрывного разложения по кристаллам азидов серебра и азидов свинца при импульсном иницировании неодимовым лазером. Скорости распространения взрывного разложения составили: для азидов серебра $1,2 \pm 0,2$ км/с и азидов свинца $1,15 \pm 0,2$ км/с. Показано, что скорость распространения фронта взрывного разложения монокристаллов азидов серебра не зависит от поперечного размера вблизи критического диаметра детонации. Оцененное давление на фронте взрывного разложения составляет величину менее $(1 \div 10) \cdot 10^7$ Н/м², что на три-четыре порядка меньше давления на фронте детонационной волны. Предварительное облучение, приводящее к росту концентрации центров рекомбинации электрон-дырочных пар, уменьшает скорость распространения реакции взрывного разложения, что является весомым доводом в пользу представлений о распространении фронта разложения как о движении волны твердофазной цепной реакции.

Скорость распространения реакции взрывного разложения в монокристаллах и прессованных таблетках азидов серебра (АС) и свинца (АСв) экспериментально определялась различными группами авторов [1-3].

В работе [1] проведено прямое измерение скорости движения фронта предвзрывной люминесценции, инициированной локальным импульсным воздействием в прессованных таблетках АСв (диаметром 2,5 мм и толщиной $30 \div 40$ мкм), нитевидных (размерами $0,1 \times 0,05 \times 10$ мм³) и макрокристаллах (размерами $0,5 \times 3 \times 3$ мм³) АС. В качестве источников возбуждения (инициирования) использовались сильноточный электронный ускоритель электронов и неодимовый лазер ($\lambda = 1064$ нм, длительность импульса – 30 пс). Скорость движения фронта реакции составила ~ 1000 м/с [1].

В работе [2] исследовались спектрально-кинетические закономерности (в том числе, скорость фронта реакции) взрывного разложения монокристаллов АС и прессованных таблеток АСв, инициированных одночастотным лазером, состоящим из задающего генератора и пятикаскадного усилителя бегущей волны. Скорость движения фронта реакции – $600 \div 900$ м/с [2].

В [3] исследована кинетика люминесценции монокристаллов АС в процессе их взрывного разложения, инициируемого импульсным излучением эксимерного лазера (XeCl; $\lambda = 308$ нм; длительность импульса – 10 нс). Скорость движения фронта реакции – 900 м/с [3].

Несмотря на различия в образцах, спо-

собах иницирования и методики измерения, скорость движения фронта реакции практически одинакова и составляет величину ~ 1000 м/с, что значительно меньше скорости детонации (~ 4400 м/с и ~ 5100 м/с для АС и АСв соответственно) [4], но гораздо больше скорости горения (~ 5 м/с). Данная работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию закономерностей и выяснению механизма распространения реакции взрывного разложения кристаллов АС и АСв.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цепная природа взрывного разложения кристаллов АС и АСв доказана экспериментально и теоретически [5], в то же время механизм распространения реакции взрывного разложения экспериментально не установлен. Общепринятая теория детонации дает следующую картину распространения реакции: в системе образуется ударная волна, которая сжимает и нагревает последующий слой; при этом энергия химической реакции поддерживает ударную волну и не дает ей затухать. Таким образом, детонация является способом распространения теплового взрыва.

Современные теории детонации объединены следующими основными положениями [4]:

1. Химическая реакция инициируется ударными волнами с давлением от единиц до десятков ГПа.

2. Скорость распространения превышает скорость звука в этом веществе.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ РЕАКЦИИ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ АЗИДОВ СЕРЕБРА И СВИНЦА

3. Скорость детонации резко снижается при уменьшении поперечного размера образца вблизи «критического диаметра». Для кристаллов АС величина критического диаметра $100 \div 200$ мкм [4].

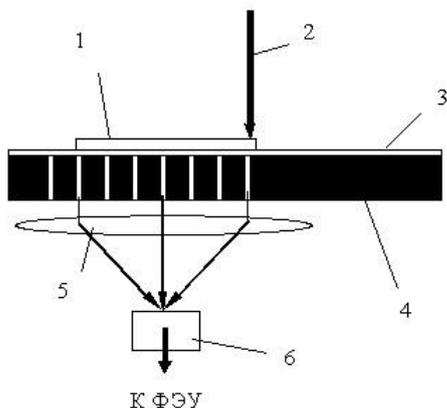


Рисунок 1 – Экспериментальная ячейка для измерения скорости распространения реакции взрывного разложения по кристаллу. Обозначения в тексте

Согласно результатам исследований медленного разложения [6,7], предварительное облучение образца светом с длиной волны $\lambda = 380$ нм приводит к росту концентрации центров рекомбинации. В случае детонационной волны предварительное облучение может оказывать влияние только при глубоких степенях превращения, достигаемых при времени засветки в несколько часов. В работе [8] была предложена модель распространения фронта взрывного разложения по кристаллу АС. Там же была получена зависимость скорости фронта от констант скоростей стадий, показано, что увеличение константы рекомбинации (концентрации центров рекомбинации) приводит к уменьшению скорости движения фронта. Поэтому экспериментальное исследование влияния предварительного облучения на скорость фронта может привести к аргументированному выбору механизма распространения реакции.

Для определения механизма распространения реакции взрывного разложения кристаллов АС и АСв необходимо провести следующую программу исследований:

1. Экспериментально измерить скорость распространения реакции взрывного разложения.

2. Определить зависимость скорости распространения реакции от диаметра кристалла (вблизи критического).

3. Оценить максимальное давление, возникающее при взрывном разложении кристаллов АС и АСв.

4. Исследовать влияние предварительного облучения на скорость движения волны взрывного разложения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для измерения скорости движения фронта реакции по кристаллу разработаны и использованы 2 методики:

– по положению максимума обзорного ФЭУ (наблюдающего за всем объемом экспериментальной ячейки), соответствующего процессу распространения реакции [9];

– по наблюдению свечения через отверстия в подложке – прямое измерение.

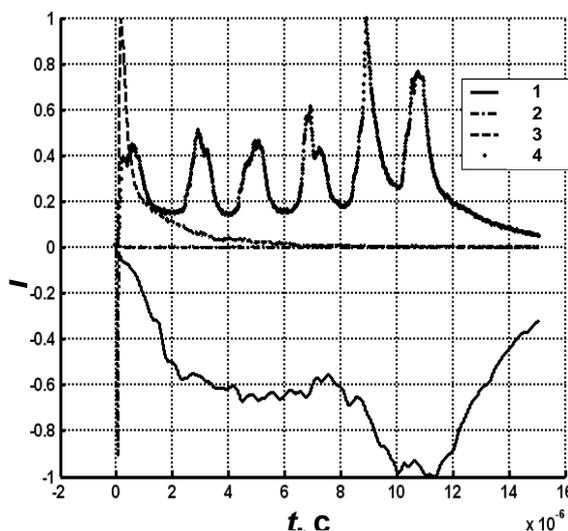


Рисунок 2 – Осциллограмма взрывного разложения кристалла азида серебра длиной 14 мм. Обозначения в тексте

Первый метод измерения основывается на том, что если линейные размеры кристалла больше диаметра лазерного пучка, то на осциллограмме обзорного ФЭУ появляется сигнал, связанный с распространением реакции в необлученную часть кристалла (рисунок 2). Определим теоретическую зависимость сигнала обзорного ФЭУ от времени $J(t)$ при прохождении фронта реакции взрывного разложения по кристаллу азида серебра длиной l . Диаметр зоны облучения приемем менее 100 мкм. В этом случае обзорное ФЭУ не будет фиксировать свечение из зоны облучения [9]. Будем считать (в соответствии с экспериментом), что скорость распространения реакции по кристаллу v - постоянна. За начало отсчета времени примем начало движения волны реакции по кристаллу. Расстояние, до

которого дошел фронт реакции к моменту времени t обозначим Z , текущую координату – x ($x \leq Z$), x/v – время прохождения реакции до данного места кристалла, $t-x/v$ – промежуток времени после прохождения фронта реакции в точке x . Зависимость $J(t)$ будем искать в двух временных интервалах. На первом этапе $0 \leq t \leq \frac{l}{v}$ реакция движется по

кристаллу. На втором этапе $t > \frac{l}{v}$ происхо-

дит дезактивация продуктов реакции. Для получения аналитических выражений пренебрежем временем достижения максимальной скорости реакции (длительность стадии ~ 50 нс значительно меньше времени распространения реакции по кристаллу) и примем экспоненциальную зависимость (с характерным константой затухания K_1) свечения продуктов реакции. Вклад в сигнал обзорного ФЭУ от участка кристалла длиной dx определяется выражением:

$$\begin{cases} dJ = 0, & \text{при } t \leq \frac{x}{v} \\ dJ = K * \exp\left(-K_1\left(t - \frac{x}{v}\right)\right) dx, & \text{при } t > \frac{x}{v}, \end{cases} \quad (1)$$

где K – коэффициент пропорциональности между значениями сигнала ФЭУ и свечения продуктов реакции. Для определения зависимости $J(t)$ на первом этапе (в момент времени $t = \frac{Z}{v}$), необходимо проинтегриро-

вать свечение продуктов реакции по длине кристалла (1) от начала кристалла до координаты Z :

$$\begin{aligned} J(t) &= \int_0^Z K * \exp\left(-K_1\left(t - \frac{x}{v}\right)\right) dx = \\ &= \frac{v}{K_1} * K * \exp\left(-K_1\left(t - \frac{x}{v}\right)\right) \Big|_0^Z = \\ &= \frac{Kv}{K_1} * (1 - \exp(-K_1 * t)) \end{aligned} \quad (2)$$

Из выражения (2) следует, что времени прохождения реакции до конца кристалла соответствует нарастание сигнала ФЭУ. Максимальное значение сигнала ФЭУ соответствует времени прохождения реакции до конца кристалла $t = \frac{l}{v}$:

$$J_{max} = \frac{Kv}{K_1} * \left(1 - \exp\left(-\frac{K_1 * l}{v}\right)\right). \quad (3)$$

На втором этапе ($t > \frac{l}{v}$) для определе-

ния зависимости $J(t)$, необходимо проинтегрировать свечение продуктов реакции от начала до конца кристалла (1):

$$\begin{aligned} J(t) &= \int_0^l K * \exp\left(-K_1\left(t - \frac{x}{v}\right)\right) dx = \\ &= J_{max} * \exp(-K_1 * t). \end{aligned} \quad (4)$$

После достижения максимума, на втором этапе сигнал обзорного ФЭУ экспоненциально уменьшается. Следовательно, в момент времени $t = \frac{l}{v}$, соответствующему

прохождению реакции до конца кристалла, обзорное ФЭУ должно фиксировать максимальное значение интенсивности свечения.

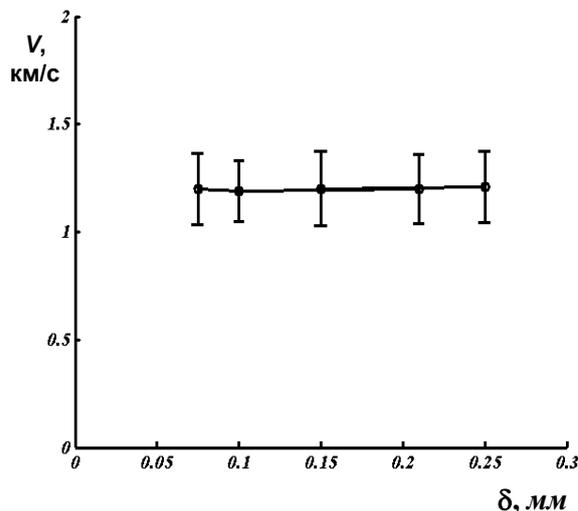


Рисунок 3 – Зависимость скорости распространения взрывного разложения от поперечного размера образца (δ)

Для прямого измерения скорости распространения реакции вдоль нитевидного образца использовалась специальная ячейка схематически изображенная на рисунке 1. Кристалл 1 размещался на оргстекле 3, где инициировался лазерным импульсом 2. В непрозрачной подложке 4 отверстия диаметром 400 мкм прожигались лазерным излучением через каждые 2 мм. Под подложкой устанавливалась линза 5, фокусирующая излучение, проходящее через отверстия и нейтральные светофильтры, на световод 6 и далее на ФЭУ. Подложка 4 накрывалась оргстеклом 3 для предотвращения пролета плазмы через отверстия. При прохождении фронта реакции над отверстием, ФЭУ фиксирует пик свечения, что позволяет определить скорость, с

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ РЕАКЦИИ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ АЗИДОВ СЕРЕБРА И СВИНЦА

которой фронт реакции преодолел расстояние между соседними отверстиями. Для эксперимента выбирались кристаллы длиной более 12 мм, что позволяло задействовать до $6 \div 8$ отверстий.

На рисунке 2 представлена осциллограмма взрывного разложения кристалла АС длиной 14 мм, где 1 – сигнал импульса, 2 – зеленого зонного ФЭУ, 3 – сигнал от обзорного ФЭУ, установленного под отверстиями, 4 – сигнал красного зонного ФЭУ. Видно, что максимум обзорного ФЭУ связан с достижением фронтом реакции края кристалла, расположенным над шестым отверстием [9].

Оба способа измерения дают практически одинаковые значения скорости распространения реакции. Измеренная по результатам взрывного разложения 150 кристаллов АС и АСв скорость распространения реакции взрывного разложения составила $V_{АС} = (1,2 \pm 0,2)$ км/с, для АСв $V_{АСв} = (1,15 \pm 0,2)$ км/с и оказалась значительно меньше скоростей детонационного фронта в АТМ (~ 4400 и 5100 м/с соответственно).

Экспериментальная зависимость скорости распространения взрывного разложения от поперечного размера нитевидного кристалла (δ) в интервале $50 \div 250$ мкм представлена на рисунке 3. Скорость распространения фронта взрывного разложения монокристаллов АС не зависит от поперечного размера образца в интервале $0,5 \cdot d_k < \delta < 4 \cdot d_k$. В то же время детонационная волна в кристалле с размером ($< d_k$ существовать не может, а в интервале $4(d_k > > d_k$ скорость детонационной волны должна уменьшаться в несколько раз.

Давление, сопровождающее взрывное разложение кристаллов АС, можно оценить из смещения образцов в процессе инициирования. При локальном инициировании взрывного разложения кристалла, когда зона облучения расположена на одном из концов образца, повышенное давление в зоне реакции p будет действовать на образец с силой $F = p \cdot S$, где S – площадь поперечного сечения кристалла. Считая скорость распространения реакции постоянной, получим выражение для оценки давления из смещения (r_s) кристалла длиной (l) в процессе взрывного разложения:

$$p = \frac{sV\rho}{l}$$

После взрыва кристалла на подложке остается след продуктов реакции. Измерив

длину кристалла и следа на подложке, мы можем оценить смещение образца во время взрывного разложения как их разность. Смещение кристалла определялось в процессе взрывного разложения 30 кристаллов. Среднее значение r_s по результатам проведенного эксперимента составило менее 500 мкм, что соответствует максимальному значению давления $p = 10^7$ Па. О малом значении давления, сопровождающего распространение разветвленной цепной реакции, свидетельствует сохранность в ходе взрывного разложения стеклянной подложки, толщиной 5 мм. Оцененная величина давления близка к определенной в работе [2] по амплитуде акустического сигнала.

Для создания центров рекомбинации кристаллы АС облучались светом с длиной волны 380 нм интенсивностью $2 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹, в течение времени 10 мин. Предварительная засветка образцов привела к уменьшению скорости распространения реакции взрывного разложения до $1,0 \pm 0,1$ км/с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют, что основные закономерности распространения фронта реакции взрывного разложения по кристаллу АС и АСв не могут быть интерпретированы в рамках современной гидродинамической теории детонации по следующим причинам:

1) скорости фронтов волны взрывного разложения АС ($1,2 \pm 0,2$ км/с) и АСв ($1,15 \pm 0,2$ км/с) значительно меньше не только скорости детонационной волны, но и скорости звука ($\sim 1,8$ км/с), тогда как скорости детонации превышает скорость звука [4];

2) скорость распространения фронта взрывного разложения монокристаллов АС не зависит от поперечного размера образца вблизи критического диаметра детонации;

3) экспериментально оцененное давление, сопровождающее взрывное разложение монокристаллов АС, составляет величину менее $(1 \div 10) \cdot 10^7$ Н/м², что на три-четыре порядка меньше давления на фронте детонационной волны.

В работе показано, что в результате предварительного облучения, приводящего к росту центров обрыва цепи скорость фронта реакции уменьшается. Это является весомым доводом в пользу представлений о распространении фронта разложения как о движении волны твердофазной цепной

реакции. Работа поддержана грантом РФФИ (№ 07-03-01099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адуев Б.П., Алукер Э.Д., Кречетов А.Г., Митрофанов А.Ю. Распространение цепной реакции взрывного разложения в кристаллах азида серебра // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39. – № 6. – С. 104-106.
2. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Олешко В.И., Ципилев В.П. К вопросу о кинетике и механизме взрывного разложения азидов тяжелых металлов // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42. – № 1. – С. 106-119.
3. Кригер В.Г., Каленский А.В., Коньков В.В. Пороговая энергия инициирования азида серебра эксимерным лазером // Материаловедение. – 2003. – № 7. – С. 2-8.
4. Орленко Л.П. Физика взрыва и удара. М.: Физматлит, 2006, 304 с.
5. Кригер В.Г., Каленский А.В. Инициирование азидов тяжелых металлов импульсным излучением // Хим. Физика. 1995. – № 4. – С.152-160.
6. Кригер В.Г., Каленский А.В., Диамант Г.М. Спектральные закономерности фотопроводимости монокристаллов азида серебра // Сб. трудов XII Межд. конф. по радиац. физике и химии неорг. материалов РФХ-12. Томск, 2003. – С. 280-283.
7. Диамант Г.М. Неравновесная проводимость в процессе фотохимической реакции в азиде серебра. Дис. ... канд. ф. -м. наук. -Кемерово, 1988, С.164.
8. Кригер В.Г., Каленский А.В., Ципилев В.П., Боровикова А.П. Механизм распространения взрывного разложения по кристаллу азида серебра // Труды V международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». – Томск: изд. ТПУ, 2006, С 296 – 299.
9. Кригер В.Г., Каленский А.В., Ципилев В.П., Боровикова А.П. Кинетика взрывного разложения азида серебра // Ползуновский вестник. – № 2-1. – 2006. – С. 77-82.

ОСОБЕННОСТИ ДЕТОНАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ ЛИТЬЕВОГО ТИПА

М.В. Казутин, В.Ф. Комаров, Г.В. Сакович, Н.И. Попок

Сообщается о возможности протекания детонационного превращения многокомпонентной гетерогенной взрывчатой системы в режимах, отличных от классических модели Чепмена-Жуге. Предлагается качественный механизм, на основе которого объясняются некоторые аномалии детонационного поведения таких систем.

Геометрические формы современных взрывных устройств зачастую не позволяют использовать технологии снаряжения вкладным зарядом или запрессовкой взрывчатого вещества (ВВ). Единственным применимым путем снаряжения становится литье или литье под давлением. Наиболее мощные высокобризантные ВВ – гексоген, октоген, CL-20 литьевыми свойствами не обладают. Выход был найден в наполнении упомянутыми ВВ плавких основ, из которых традиционно используется, в частности, тротил (взрывчатые вещества ТГ, октол и др.). С развитием технологий высокоэнергетических полимеров широкое применение находят также системы на основе полимерного связующего, наполненного высокобризантным ВВ. Такая компоновка позволяет практически исключить пористость и максимально приблизиться к теоретической

плотности смеси [1]. Использование способных к самостоятельному взрывчатому превращению полимерных связующих (далее будем называть их активными полимерными связующими – АПС) привело к созданию рецептур, по эффективным показателям взрывчатого превращения приближающихся и превосходящих наиболее мощные индивидуальные ВВ, при этом более безопасных в обращении и переработке [2].

Физически упомянутые композиции представляют собой гетерогенную полидисперсную систему, в которой дисперсной средой является плавкий компонент или АПС с плотностью $\rho_{св}$ и скоростью детонации $D_{св}$, а дисперсной фазой – кристаллы базового ВВ (наполнителя) плотностью ρ_n и скоростью детонации D_n . Скорость детонации представляющих практический интерес композиций D