

ЦЕПНО-ТЕПЛОВАЯ МОДЕЛЬ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АЗИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.А. Гришаева, В.Г. Кригер, А.В. Каленский, А.А. Звекон

В работе сформулирована и проанализирована цепно-тепловая модель взрывного разложения энергетических материалов. В рамках модели исследованы зависимость критических параметров инициирования от длительности импульса излучения и константы рекомбинации носителей цепи. Показано что при малых длительностях импульса и при относительно малых значениях константы рекомбинации взрыв развивается по цепному механизму. При стационарных воздействиях и при больших значениях константы рекомбинации - по тепловому механизму. Показано, что предлагаемая модель позволяет одновременно объяснить отсутствие температурной зависимости критической плотности энергии инициирования азидов тяжелых металлов импульсным излучением при линейной температурной зависимости критической плотности энергии инициирования длинными импульсами УФ-излучения.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день существуют две группы моделей взрывного разложения энергетических материалов: цепные и тепловые. Основное отличие цепных и тепловых моделей определяется природой реагентов, участвующих в процессе взрывного разложения. В модели теплового взрыва предполагается, что процесс разложения лимитируется термически активируемой стадией, скорость которой во всем температурном диапазоне определяется одной и той же энергией активации. В терминах химической кинетики это означает, что концентрация реагентов лимитирующей стадии разложения образца является термодинамически равновесной, а энергия активации процесса теплового взрыва является суммой энергий образования реагентов лимитирующей стадии реакции и ее энергии активации. В модели цепного взрыва концентрации реагентов является неравновесной и не зависит от температуры образца.

Бимолекулярная модель цепной реакции взрывного разложения азидов тяжелых металлов (АТМ) дает разумную оценку порога инициирования и его зависимости от длительности импульса, размеров образца, параметров предварительного воздействия и т.д. [1,2] Предсказанное в рамках цепной модели влияние размера кристалла (аналог размерного эффекта газофазных цепных реакций) и длины волны излучения на порог инициирования было обнаружено экспериментально [3]. Таким образом, бимолекулярная модель позволяет качественно и количественно описать основные закономерности инициирования взрывного разложения АТМ импульсным воздействием.

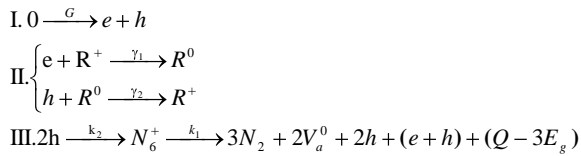
Модели теплового и цепного взрыва используются для описания взрывного разложения энергетических материалов на протяжении последних 80 лет. Тем не менее экспериментально обоснованных критериев применимости того или иного подхода на сегодняшний день нет. Целью данной работы является:

- формулировка цепно-тепловой модели инициирования взрывчатых веществ;
- теоретическое исследование зависимости пороговой плотности энергии инициирования взрывного разложения кристаллов азидов тяжелых металлов импульсным излучением от константы скорости рекомбинации носителей цепи и от длительности иницирующего импульса;
- определение области параметров, в которой взрывное разложение протекает преимущественно по цепному, либо по тепловому механизму.
- сравнение результатов моделирования с экспериментальными закономерностями взрывного разложения АТМ.

ЦЕПНО-ТЕПЛОВАЯ МОДЕЛЬ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Будем полагать, что химические процессы приводящие к взрывному разложению по цепному и тепловому механизму являются параллельными. Данное предположение подразумевает, что стадии цепной и тепловой реакции имеют различную природу.

В соответствии с [1] схему реакций цепной части модели запишем в виде:



где $k_1 = 1 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ – константа скорости распада комплекса N_6 , $k_2 = 0.5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ – константа скорости образования комплекса N_6 из двух дырок, $Q = 12 \text{ эВ}$ — тепловой эффект стадий образования молекулярного азота. E_g – ширина запрещенной зоны (для азида серебра 3,5 эВ).

Первая стадия – генерация e.h. пар внешним излучением. Вторая стадия – рекомбинация e.h. пар на объемных и поверхностных локальных центрах. Скорость рекомбинации носителей лимитируется захватом дырки на нейтральном центре:

$$V_R = \frac{\gamma_1 \gamma_2 N_R n p}{\gamma_1 n + \gamma_2 p} \cong \gamma_2 N_R p = k_r p, .$$

Третья стадия – взаимодействие двух дырок, локализованных в соседних узлах кристаллической решетки, с образованием промежуточного комплекса N_6 , последующим его распадом на возбужденные молекулы азота. При дезактивации возбужденных молекул происходит генерация электрон-дырочной пары и выброс двух дырок с анионных вакансий.

Уравнение для изменения температуры образца имеет вид:

$$\dot{T} = \frac{1}{c} \left(\alpha G E_g e + k_r p E_g e + k_2 p^2 \left(\frac{Q}{E_g} - 3 \right) E_g e + k_0 \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right) - k_{\text{ном}} \left(T - T_0 \right) \right) \quad (1)$$

где $\alpha G E_g e$ – скорость разогрева внешним излучением, $k_r p$ – это скорость рекомбинации e.h. – пар, $k_2 p^2$ – скорость преобразования в тепло части энергии выделяющейся при разветвлении цепи, k_2 – константа образования комплекса N_6 из двух дырок, $k_0 \exp(-E_a/kT)$ – скорость химической реакции разложения образца по тепловому механизму, $k_{\text{ном}}(T-T_0)$ – скорость теплопотерь, k_0 – предэкспонент константы скорости реакции идущей по тепловому механизму. $k_0 = 1 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1} \cdot L$, $L = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – число Лошмидта, E_a – энергия активации термического разложения (1,58 эВ для азиды серебра), T_0 – начальная температура. Коэффициент теплоотвода ($k_{\text{ном}}$) связан с коэффициентом температуропро-

водности ($k_{\text{мен}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$) соотношением,

$$k_{\text{ном}} = \frac{k_{\text{мен}}}{l^2}, \text{ где } l - \text{ размер кристалла.}$$

Считали что кристалл имеет размер $l = 6 \cdot 10^{-3} \text{ см}$, $k_{\text{ном}} = 12,51 \text{ c}^{-1}$.

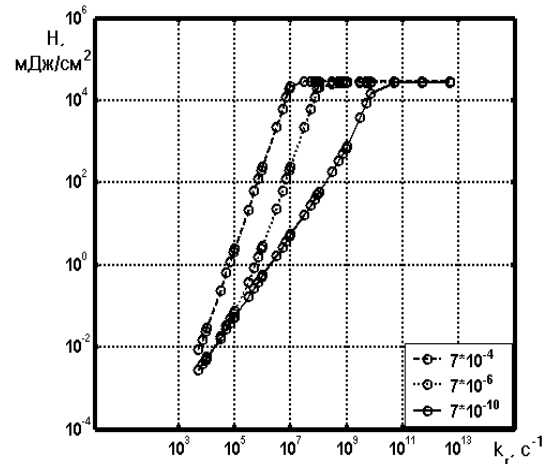


Рисунок 1. Зависимость критической плотности (H) от константы рекомбинации (k_r) при различных длительностях лазерного импульса.

Скорость изменения концентрации носителей цепи описывается выражением:

$$\dot{p} = (1 - \alpha) G - k_r p + k_2 p^2 + 3k_0 \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad 2)$$

Темп генерации задавался в виде $G = G_0 \exp(-t k_i^2)$, где константа скорости связанная с длительностью импульса (k_i) связана с длительностью импульса на полувысоте

$$(t_i) \text{ соотношением: } \tau_i^2 = \frac{\ln 2}{k_i^2} .$$

РЕЖИМЫ РАЗВИТИЯ РЕАКЦИИ ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

В рамках предложенной модели рассчитана зависимость критической плотности энергии инициирования взрывного разложения АТМ (H) от значений константы рекомбинации носителей цепи и длительности импульса. На рисунке 1 представлена зависимость критической плотности энергии (H) от k_r , значения длительностей импульса на полувысоте при которых делался расчет, указаны в легенде. На зависимости можно выделить 3 области.

Значения констант рекомбинации при которых происходит переход от одной области к другой определяются длительностью импульса. Область 1 соответствует условиям

слабой рекомбинации, когда константа рекомбинации много меньше обратной длительности импульса. $\tau_i \ll k_r^{-1}$

В этом случае критерием инициирования является плотность энергии, которая линейно зависит от константы рекомбинации.

$$H = \frac{k_r E_g e}{4(-\alpha_1) \beta} \quad (3)$$

где β – линейный коэффициент поглощения излучения. Во 2-й области критерием инициирования является плотность мощности инициирования, которая квадратично зависит от константы рекомбинации:

$$W = \frac{k_r^2}{4(-\alpha_1) \beta} \quad (4)$$

Переход от первого участка зависимости ко второй происходит при $k_r \tau_i \sim 1$. В работе [1] отмечено, что такая смена критериев инициирования наблюдается и в рамках модели разветвленной твердофазной цепной реакции.

Выражения (3-4) совпадают с приведенными в работе [1]. Таким образом, на 1-м и 2-м участках зависимости механизм взрыва цепной и критические параметры определяются конкуренцией разветвлений и обрыва цепи. Рассмотрим температурную зависимость критических параметров инициирования при 1 и 2 режиме развития реакции. Температурную зависимость (3) и (4) имеют константы рекомбинации и разветвления цепи. Температурная зависимость константы рекомбинации имеет вид $\sim T^{1/2}$ [4]. Зависимость константы разветвления цепи от температуры близка к температурной зависимости константы захвата на отталкивающем центре [5]:

$$\frac{k_2}{\gamma_2} \propto \exp\left(-\frac{E_0}{T}\right)$$

где $T_0 = \frac{27\pi m z^2 e^4}{2k\hbar^2 \epsilon_\infty^2}$. В случае азида серебра

$T_0 = 3.8 \cdot 10^6$ К. Таким образом, константы обладают слабой температурной зависимостью, следовательно, при цепном механизме взрывного разложения температурная зависимость критических параметров инициирования будет очень слабой.

В 3-й области значение критической плотности энергии не зависит от константы рекомбинации. Критическая плотность энергии в этой области определяется выражением:

$$H = \frac{C(T^* - T_0)}{\beta} \quad (5)$$

Где T^* – наименьший корень трансцендентного уравнения относительно температуры.

$$C^{-1} k_0 Q \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) - k_{mom}(T - T_0) = 0 \quad (6)$$

Переход к области 3 происходит, когда становится справедливым неравенство:

$$\frac{k_r^2 \tau_i E_g e}{4(-\beta) \beta} > C(T^* - T_0) \quad (7)$$

Из выражения (6) следует, что в этой области критическая плотность энергии не зависит от значений констант рекомбинации и разветвления цепи. Температурная зависимость критической плотности энергии оказывается линейной, причем $T = T^*$ соответствует в рамках модели температуре вспышки. Из этого можно сделать вывод, что в этой области взрывное разложение развивается преимущественно по тепловому механизму.

Переход от цепного механизма к тепловому происходит при длинных импульсах и больших значениях константы рекомбинации ($\tau_i, k_r \rightarrow \infty$). Следовательно, принципиально возможна ситуация, когда взрывное разложение при коротких импульсах будет развиваться по цепному, а при стационарной засветке – по тепловому механизму.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Рассмотрим возможность описания закономерностей взрывного разложения АТМ в условиях инициирования излучением в рамках предложенной модели.

Экспериментальное исследование взрывного разложения АТМ при иницировании импульсным излучением неодимового лазера было проведено в работах [6-8]. Было показано, что при малых длительностях импульса критическим параметром является плотность энергии инициирования, при больших – плотность мощности. Величина плотности энергии инициирования увеличивается в результате предварительной засветки кристаллов светом, приводящим к росту в образце центров рекомбинации электрон дырочных пар [6]. При уменьшении размера кристаллов ниже величины 10 мкм критическая плотность энергии быстро возрастает, что коррелирует с увеличением константы поверхностной рекомбинации носителей цепи. Показано [7], что температурная зависимость критической плотности энергии практически отсутствует. В работах [1-3,6] было показано, что все отмеченные закономерности взрывного разложения при иницировании

импульсами излучения неодимового лазера можно интерпретировать как развитие в кристалле АТМ твердофазной цепной реакции.

Результаты исследований инициирования АТМ вспышками ультрафиолетового излучения длительностью более десятков микросекунд приведены в монографии [9]. Было показано, что в этих условиях критическая плотность энергии имеет линейную температурную зависимость, причем точка пересечения кривой $H(\epsilon)$ оси абсцисс близка к температуре вспышки. В силу этих особенностей в [9] высказывалось мнение, что механизм взрывного разложения АТМ тепловой.

В настоящей работе нами было показано, что в условиях инициирования короткими импульсами излучения образцов с малыми значениями константы рекомбинации носителей цепи механизм взрывное разложение может происходить по цепному механизму. При этом получает количественное описание почти весь объем экспериментальных данных по импульсному лазерному инициированию [1-3,6].

Край собственного поглощения азида серебра приходится на 360 нм [9]. Поэтому при инициировании АТМ УФ-излучением реакция развивается вблизи поверхности, то есть в условиях сильной поверхностной рекомбинации. Таким образом, в рамках рассмотренной модели инициированию длинными вспышками УФ-излучения отвечает случай больших значений константы рекомбинации носителей цепи при большой длительности импульса. Как следует из результатов моделирования, в этом случае в соответствии с экспериментом наблюдается линейная зависимость критической плотности энергии от температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена цепно-тепловая модель инициирования взрывчатых веществ. В рамках модели исследована зависимость критических параметров инициирования взрывного разложения от значений константы рекомбинации носителей цепи и длительности импульсного воздействия. Определены области параметров, в которых разложение развивается преимущественно по цепному механизму, либо по тепловому механизму. Показано, что цепной характер взрыва может наблюдаться при коротких длительностях импульса и при относительно малых значениях кон-

станты рекомбинации носителей цепи. Тепловой взрыв может наблюдаться при стационарных воздействиях и при больших значениях константы рекомбинации.

Проведено сравнение результатов моделирования и экспериментальных закономерностей взрывного разложения АТМ при инициировании излучением. Показано, что предлагаемая модель на качественном уровне позволяет одновременно объяснить отсутствие температурной зависимости критической плотности энергии инициирования импульсным излучением при линейной температурной зависимости критической плотности энергии инициирования длинными импульсами УФ-излучения.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору В. М. Лисицыну и профессору В. П. Ципилеву за постоянный интерес к работе.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кригер В. Г., Каленский А. В. // Хим. Физика 1995 .Т. 4. С. 152 -160
2. Кригер В. Г., Каленский А. В. // Хим.Физика 1996. № 3. С.40-47.
3. Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. - М, : Наука, 1966. - 323 с.
4. Кригер В.Г., Каленский А.В., Ананьева М.В., Боровикова А.П. // Физика горения и взрыва, 2008, Т. 44, № 2, С. 76-78
5. Бонч-Бруевич В. Л. Коэффициенты рекомбинации при наличии кулоновского барьера.// В кн. — Физика Твердого Тела. Сборник статей II. Ленинград. Изд. АН СССР. 1959. С.-182-186.
6. Кригер В. Г., Каленский А. В., Ципилев В. П., Звеков А. А., Боровикова А. П. // Труды VI Международной научной конференции "Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах". – Томск: Изд. ТПУ, 2008
7. Александров, Е. И., Ципилев В. П. // Физика Горения и Взрыва. 1984. Т.20 № 6. С.104-108.
8. Александров Е. И., Вознюк А.Г. // Физика горения и взрыва. – 1978. Т. 14. № 4. С. 86 – 91.
9. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. -М.: Мир 1962. - 247 с.