

ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖКИ НА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКУЮ РЕАКЦИЮ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ ТЭНа ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ С УЧЕТОМ ТЕРМОУПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Е. В. Дугинов, А. В. Ханефт

Проведено численное моделирование инициирования тетранитрата пентаэритрита (ТЭН) лазерным импульсом. Решена система уравнений связанной термоупругости для системы: стеклянная пластинка – ТЭН. Учитывалось плавление ТЭНа, зависимость энергии активации экзотермической реакции от упругих напряжений, а также влияние длительности лазерного импульса. Расчеты показали, что стеклянная пластинка снижает порог инициирования ТЭНа лазерным импульсом. Это обусловлено тем, что стеклянная пластинка во первых препятствует испарению ТЭНа, а во вторых волна термоупругих напряжений проходя через границу раздела пластина – ТЭН влияет на скорость экзотермической реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема лазерного инициирования бризантных взрывчатых веществ, в частности ТЭНа, возникла практически сразу после создания первых лазерных установок [1-3]. В работах изучалось влияние длительности лазерного импульса, диаметра пучка и плотности энергии на условия инициирования детонации. В работе [1] инициирование ТЭНа проводилось лазерным импульсом с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм и длительностью 40 нс. Инициирование ТЭНа лазерным импульсом осуществляется обычно через стеклянную пластинку, которая прикрывает образец. Причем механические параметры подложки, согласно [1], влияют на порог инициирования. Критическая плотность энергии инициирования ТЭНа лазерным импульсом с диаметром пучка более одного миллиметра, составляет порядка 15 Дж/см^2 . В случае воздействия лазерного излучения на открытую поверхность ТЭНа критическая плотность энергии инициирования значительно возрастает [3].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для выяснения роли стеклянной пластинки при инициировании ТЭНа в работе численно решена система уравнений связанной термоупругости:

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \lambda_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + 3\alpha_{i1} K_1 T_0 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x \partial t}, \quad (1)$$

$$s_1^2 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = 3\alpha_{i1} K_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial t^2}, \quad (2)$$

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \lambda_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + 3\alpha_{i2} K_2 T_0 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x \partial t} + \alpha(1-R)I(t) \exp(-\alpha x) + qK_0 \left(-\frac{E}{k_B T_2} \right) \quad (3)$$

$$s_2^2 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = 3\alpha_{i2} K_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial t^2} \quad (4)$$

Система уравнений (1) – (4) имеет следующие начальные условия:

$$T_i(x, 0) = T_0, \quad u_i(x, 0) = 0, \quad \frac{\partial u_i(x, 0)}{\partial t} = 0. \quad (5)$$

Граничные условия, согласно рисунку 1, для уравнений теплопроводности (1), (3) и волновых уравнений (2), (4) имеют вид

$$T_1(0, t) = T_2(0, t), \quad \lambda_1 \frac{\partial T_1(0, t)}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2(0, t)}{\partial x},$$

$$\frac{\partial T_1(-h_1, t)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T_2(h_2, t)}{\partial x} = 0, \quad (6)$$

$$u_1(0, t) = u_2(0, t), \quad \sigma_1(0, t) = \sigma_2(0, t),$$

$$\frac{\partial u_1(-h_1, t)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial u_2(h_2, t)}{\partial x} = 0. \quad (7)$$

Здесь T_i – температура; λ_i , c_i – коэффициент теплопроводности и теплоемкость вещества; ρ_i – плотность вещества; q , K_0 , E – тепловой эффект реакции, предэкспонент и энергия активации скорости разложения соответственно; k_B – постоянная Больцмана; R – коэффициент отражения; $I(t)$ – плотность потока энергии лазерного импульса; α – коэффициент поглощения; s_i – адiabатическая скорость звука; u_i – смещение частиц; K_i – модуль всестороннего сжатия; α_{i1} – коэффициент линейного расширения; σ_i – напряжение; h_i – толщина конденсированного вещества. Переменные и параметры с индексом $i=1$ относятся к стеклянной пластинке, а с индексом $i=2$ к ТЭНа. Поглощением лазерного излучения в стеклянной пластинке, а также отражением пренебрегалось.

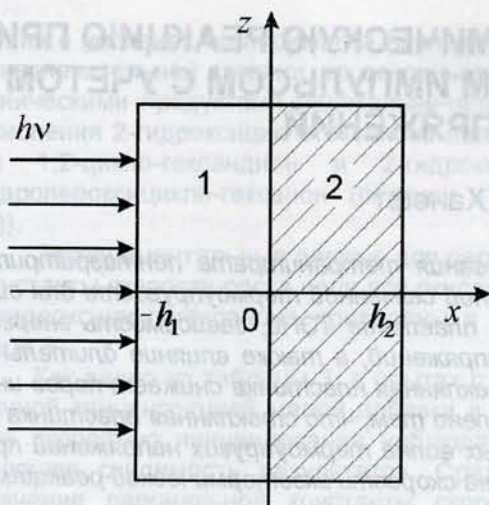


Рисунок 1. 1 – стеклянная пластинка (подложка), 2 – ТЭН

Распределение напряжений в конденсированных веществах вычислялось по формуле:

$$\sigma_i(x, t) = \rho_i s_i^2 \frac{\partial u_i}{\partial x} - 3\alpha_n K_i (T_i - T_0).$$

Зависимость интенсивности лазерного импульса от времени задавалось в виде

$$I(t) = \frac{W}{6\tau_m} \left(\frac{4t}{\tau_m} \right)^4 \exp\left(-\frac{4t}{\tau_m} \right),$$

где τ_m – длительность переднего фронта импульса, связанная с длительностью импульса, измеренного на полувысоте выражением $\tau_i = 1,19\tau_m$; W – плотность энергии электронного импульса.

Как известно время задержки теплового взрыва ТЭНа зависит от внешнего давления: чем больше внешнее давление, тем больше время задержки теплового взрыва [4]. Следовательно, энергия активации экзотермической реакции зависит от упругих напряжений. Зависимость энергии активации экзотермической реакции задавалось в виде линейной функции от упругого напряжения [5, 6]

$$E(x, t) = E_a + \sigma(x, t)\Delta V^\ddagger, \quad (8)$$

где E_a – энергия активации термического распада ТЭНа при $\sigma = 0$; $\sigma\Delta V^\ddagger$ – работа, производимая упругими напряжениями в акте реакции; ΔV^\ddagger – объем активации. Объем активации равен разности объемов реагентов в исходном состоянии и объема активированного комплекса, т. е. состояния реагентов на вершине энергетического барьера [6]:

$$\Delta V^\ddagger = V_{act} - \sum V_i.$$

Численное решение системы уравнений (1) – (4) с начальными и граничными условиями (5) – (6) проводилось с использованием консервативной неявной схемы. Разностная сетка выбиралась как по координате, так и по времени однородной. Аррениусовская нелинейность линеаризовывалась на каждом временном шаге при помощи преобразования Франк-Каменецкого.

При численной реализации алгоритма решения уравнения теплопроводности для ТЭНа учитывалось плавление. Фазовый переход учитывался следующим образом. При достижении, в каком либо слое «i» разностной сетки по координате температуры плавления T_f , считалось, что в этой области температура перестает изменяться и начинается процесс плавления. С этого момента времени полагалось, что на плавление идет энергия, выделяющаяся при поглощении лазерного импульса, энергия, выделяющаяся в экзотермической реакции, а также энергия, уходящая на теплопроводность:

$$\Delta Q_i = c\rho\Delta T_i = \Delta t \frac{\lambda(T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}))}{\Delta x^2} + \Delta t \alpha(1-R)I(t) \exp(-\alpha x) + qK_0 \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right). \quad (9)$$

Здесь Δt и Δx – шаги по времени и координате соответственно. Как только накопленная энергия в слое становилась равной произведению

$$\sum \Delta Q_i = \rho H_f,$$

где H_f – скрытая теплота плавления, температура слоя вновь начинала изменяться.

Расчеты проведены при следующих параметрах стеклянной подложки: $c_1 = 1,0 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К), $\lambda_1 = 0,5$ Вт/(м·К), $\rho_1 = 3,65 \cdot 10^3$ кг/м³, $s_1 = 4800$ м/с, $\alpha_{t1} = 10^{-5}$ К⁻¹, $K_1 = \rho_1 s_1^2 = 8,4 \cdot 10^{10}$ Па, $h_1 = 0,1$ мм.

Для ТЭНа брались следующие теплофизические, механические и кинетические параметры: $c_2 = 1,255 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К), $\lambda_2 = 0,25$ Вт/(м·К), $\rho_2 = 1,77 \cdot 10^3$ кг/м³ [7], $q = 4,184 \cdot 10^9$ Дж/м³, $K_0 = 6,3 \cdot 10^{19}$ с⁻¹, $E_a = 2,0$ эВ [7, 8], $s_2 = 2320$ м/с, $\alpha_{t2} = 0,773 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹, $K_2 = \rho_2 s_2^2 = 9,52 \cdot 10^9$ Па [9], $T_f = 413$ К, $H_f = 192$ кДж/кг [8], $R = 0,6$, $\alpha = 150$ см⁻¹ [10], $h_2 = 1$ мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Численное моделирование инициирования ТЭНа через стеклянную подложку проводилось при различных плотностях энергии лазерного импульса. При моделировании варьировался также и активационный объем ΔV^* . Некоторые из результатов численного моделирования приведены на рисунках 2-7. Данные кривые получены при длительности лазерного импульса $\tau_i = 40$ нс.

На рисунке 2 приведена динамика изменения температуры ТЭНа ΔT ($\Delta T = T - 300$ К) на границе стеклянная подложка – ТЭН при воздействии лазерного импульса различной плотности энергии и активационном объеме $\Delta V^* = 0$.

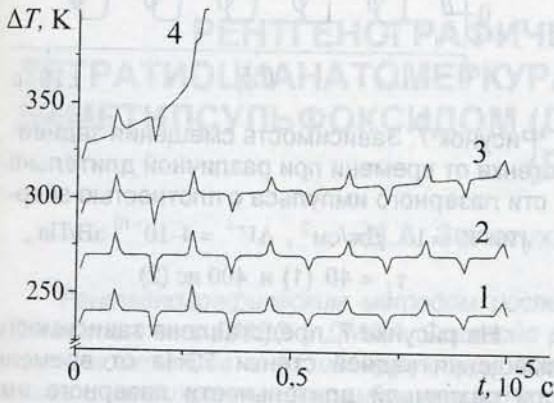


Рисунок 2. Зависимость температуры ТЭНа на границе раздела стеклянная пластинка – ТЭНа от времени при воздействии лазерного импульса с плотностью энергии $W = 14$ (1), 15 (2), 16 (3) и 17 Дж/см² (4) при активационном объеме $\Delta V^* = 0$

Как видно из рисунка 2, изменение температуры носит колебательный характер. Это обусловлено тем, что упругие напряжения, распространяющиеся в виде волн по системе стеклянная подложка – ТЭН, согласно уравнению теплопроводности (3), изменяют температуру образца. Ввиду того, что термоупругие волны представляют собой волны сжатия и растяжения это и приводит к появлению «зазубринок» разного знака на зависимости температуры от времени согласно уравнению теплопроводности. Пороговая энергия инициирования взрывчатого вещества составляет порядка 14,7 Дж/см² при $\Delta V^* = 0$. Учет плавления ТЭНа приводит к появлению полочки при температуре плавления на зависимости ΔT от времени.

На рисунке 3. приведены результаты расчета смещения задней стенки (акустический сигнал) ТЭНа при плотности энергии лазерного импульса $W = 16$ Дж/см² и объеме активации $\Delta V^* = 0$. Частота колебаний зависит от толщины сборки: стеклянная подложка – ТЭН. Согласно рисунку 4, период колебаний температуры на границе сборки «подложка – ТЭН» прямо пропорционален толщине ТЭНа.

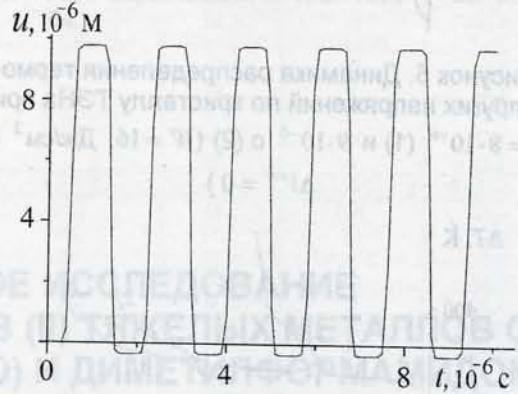


Рисунок 3. Зависимость смещения задней стенки ТЭНа от времени при воздействии лазерного импульса с плотностью энергии $W = 16$ Дж/см² и $\Delta V^* = 0$

На рисунке 5. представлены результаты расчеты динамики распределения термоупругих напряжений по образцу. Из сопоставления рисунков 2 и 5 видно, что максимум акустического сигнала соответствует растягивающему напряжению, а минимум, наоборот сжимающемуся напряжению.

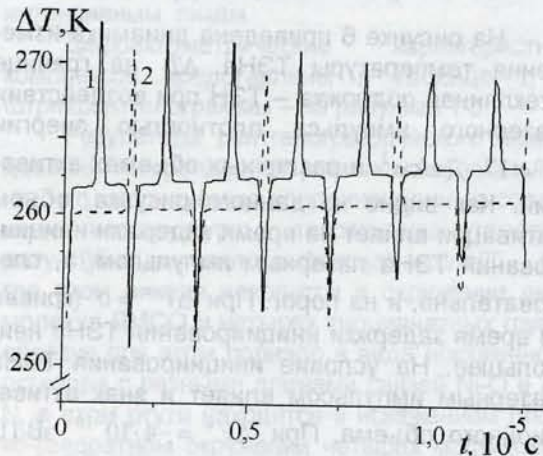


Рисунок 4. Влияние толщины ТЭНа на динамику изменения температуры на границе сборки: $h_2 = 1$ (1), 2 мм (2) при $W = 14,7$ Дж/см² и $\Delta V^* = -4 \cdot 10^{-10}$ эВ/Па

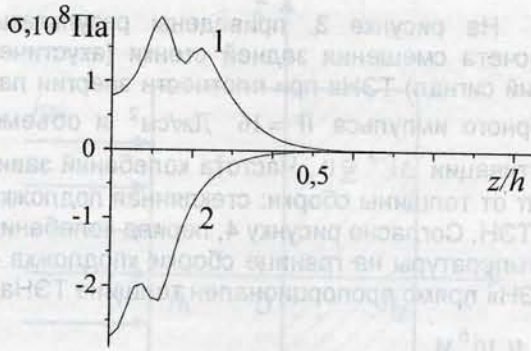


Рисунок 5. Динамика распределения термоупругих напряжений по кристаллу ТЭНа при $t = 8 \cdot 10^{-6}$ (1) и $9 \cdot 10^{-6}$ с (2) ($W = 16$ Дж/см² и $\Delta V^{\neq} = 0$)

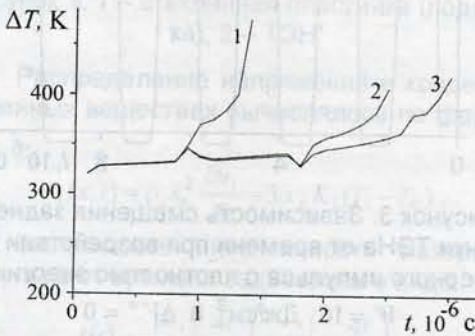


Рисунок 6. Зависимость температуры на границе раздела стеклнная пластинка – ТЭН от времени при воздействии лазерного импульса с плотностью энергии $W = 17$ Дж/см² и $\Delta V^{\neq} = -4 \cdot 10^{-10}$ (1), $\Delta V^{\neq} = 4 \cdot 10^{-10}$ (2) и $\Delta V^{\neq} = 0$ эВ/Па (3)

На рисунке 6 приведена динамика изменения температуры ТЭНа ΔT на границе стеклнная подложка – ТЭН при воздействии лазерного импульса плотностью энергии $W = 17$ Дж/см² и различных объемах активации. Как видно из данного рисунка, объем активации влияет на время задержки инициирования ТЭНа лазерным импульсом, а, следовательно, и на порог. При $\Delta V^{\neq} = 0$ (кривая 3) время задержки инициирования ТЭНа наибольшее. На условие инициирования ТЭНа лазерным импульсом влияет и знак активационного объема. При $\Delta V^{\neq} = -4 \cdot 10^{-10}$ эВ/Па (кривая 1) время задержки инициирования меньше, чем при $\Delta V^{\neq} = 4 \cdot 10^{-10}$ эВ/Па (кривая 2).

Роль стеклнной подложки в снижении порога инициирования ТЭНа лазерным импульсом заключается в том, что свободная граница в этом случае находится не на по-

верхности взрывчатого вещества, а на внешней поверхности подложки. В этом случае волны напряжения, проходя через систему «катализируют» экзотермическую реакцию, скорость которой максимальна вблизи границы раздела стекло – ТЭН. Кроме того, стеклнная подложка предотвращает как термостимулированное, так и фотостимулированное испарение молекул ТЭНа с поверхности.

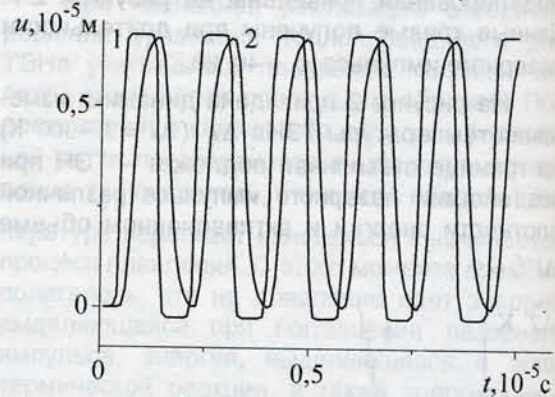


Рисунок 7. Зависимость смещения задней стенки от времени при различной длительности лазерного импульса с плотностью энергии $W = 10$ Дж/см², $\Delta V^{\neq} = 4 \cdot 10^{-10}$ эВ/Па, $\tau_i = 40$ (1) и 400 нс (2)

На рисунке 7. представлена зависимость смещения задней стенки ТЭНа от времени при различной длительности лазерного импульса. Из рисунка видно, что при увеличении длительности лазерного импульса происходит изменение формы возникающих колебаний (акустического сигнала). «Расплывание» акустического сигнала (колебания задней стенки образца) обусловлено диффузией тепла из зоны поглощения.

Следует заметить, что на порог инициирования ТЭНа влияют как теплофизические, так и механические параметры стеклнной пластинки. Исследование данных эффектов будет этапом следующих работ.

ВЫВОДЫ

Итак, расчеты показали, что стеклнная пластинка играет двоякую роль:

1. Препятствует испарению ТЭНа;
2. Суммарный эффект при прохождении волн термоупругих напряжений через границу раздела подложка – ТЭН является положительным и приводит к снижению порога инициирования.

Работа выполнена при поддержке целевой программы «Развитие научного потен-

циала высшей школы (2008-2009)», проект 2.1.1.230.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волкова А.А., Зинченко А.Д., Санин И.В., Таржанов В.И., Токарев Б.Б. // ФГВ. 1977. Т. 13. №5. С.760-766.
2. Таржанов В.И., Зинченко А.Д., Сдобнов В.И. и др. // ФГВ. 1996. Т. 32, №4. С.113-119
3. Быхало А.И., Жужукало Е.В., Ковальский Н.Г. и др. // ФГВ. 1985. Т. 21. №4. С.110-113.
4. Баум Ф.А., Державец А.С., Санасарян Н.Н. Термостойкие ВВ и их действие в глубоких скважинах. – М.: Недра. 1969. – 160 с.
5. Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1994. Т. 63. №

12. С.1031-1043.
6. Алиев И.И., Коварский А.Л., Бучаченко А.Л. // Химическая физика. 2007. Т. 26. №5. С.11-19.
7. Под редакцией Л.П. Орленко. Физика взрыва. Т.1. – М.: Физматлит. 2004. – 832 с.
8. Robert J. H. // J. Appl. Phys. 1976. Vol. 47, P. 2473-2482.
9. Под ред. А.А. Борисова. Сборник статей. Детонация и взрывчатые вещества – М.: Мир. 1981. – 392с.
10. А.М. Барановский. // ФГВ. 1990. Т. 26. С.62-64.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАТИОЦИАНОМЕРКУРАТОВ (II) ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ (ДМСО) И ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ (ДМФА)

Н.А. Золотухина, Б.Г. Трясунов

Рентгенографическим методом исследованы тетратиоцианатомеркураты (II) тяжелых металлов с ДМСО и ДМФА. Согласно результатам РФА подтверждается индивидуальность комплексов и их изоструктурность. Приведены дифрактометрические характеристики и штрихрентгенограммы веществ. Установлен состав координационных соединений.

Анализ дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом, позволяет качественно и количественно определить число и соотношение кристаллических фаз в различных твердофазных системах, а также межплоскостные расстояния и расчетным путем установить параметры элементарной ячейки [1 - 3].

Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых порошков проведен на дифрактометре ДРОН – 2,0 на $\text{CuK}\alpha$ – излучении. Образцы готовили прессованием мелкокристаллического порошка комплекса в кювету из кварцевого стекла. Расчет межплоскостных расстояний d (Å) выполнен в соответствии с [4].

При сопоставлении рентгенограмм исходных (рисунок 1) и полученных (рисунок 2, 3) веществ подтверждается индивидуальность комплексов. Соединения имеют достаточно сформированную кристаллическую структуру. Для тетратиоцианатомеркуратов (II) элементов семейства железа и IIB группы с ДМФА и ДМСО на рентгенограммах наблюдается одинаковая дифракционная картина, они содержат большое количество линий (средней и малой интенсивности) и закономерный сдвиг линий в зави-

симости от ионных радиусов атомов элементов. Значения межплоскостных расстояний в интервале 4,41-8,19 Å соответствуют наиболее интенсивным пикам.

Дифрактометрические характеристики комплексов представлены в таблице 1, а штрихрентгенограммы – на рисунках 1-3.

Результаты рентгенографического исследования гетероядерных комплексов показывают, что исследуемые координационные соединения изоструктурны тетратиоцианатомеркурату-(II)бис(диметилсульфоксид)никеля(II) [5], где атом никеля находится в окружении двух молекул ДМСО и четырех тиоцианатных групп, образуя при этом полиэдр в виде искаженного октаэдра с разными длинами связей Ni-O и Ni-N, а атом ртути находится в искаженном плоско-квадратном окружении четырех мостиковых тиоцианатных групп (SCN) имеют следующее строение: $[(L)_2 \text{Me}^{II} (\text{NCS})_4 \text{Hg}]_n$, где $\text{Me}^{II} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$, L = ДМСО, ДМФА.