

УДК 544.454

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВЗРЫВНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ТЕТРАНИТРОПЕНТАЭРИТРИТА И ГЕКСОГЕНА

Б. П. Адуев, С. С. Гречин, И. Ю. Лисков

INVESTIGATION OF THE CHARACTERISTICS OF OF PETN AND RDX CRYSTALS EXPLOSIVE DECOMPOSITION

B. P. Aduev, S. S. Grechin, I. Yu. Liskov

Проведены измерения спектров свечения монокристаллов гексогена в довзрывном режиме при облучении импульсным пучком электронов (0,25 МэВ, 20 нс, 40 Дж/см²) при температурах 80 К и 300 К. При 300 К выявлена весьма узкая полоса свечения с максимумом на длине волны 380 нм. При понижении температуры образца было обнаружено смещение максимума полосы свечения с 380 нм при 300 К на 370 нм при 80 К.

Измерены температурные зависимости экситонных полос свечения гексогена в довзрывном режиме. Выявлен рост интенсивности свечения с понижением температуры образца на длине волны 370 нм. На длине волны 460 нм температурная зависимость интенсивности свечения не обнаружена.

При использовании второй гармоники неодимового лазера (532 нм, 10 нс, 0,8 Дж) выявлена возможность инициирования взрыва поликристаллов тэна. Измерена зависимость вероятности взрыва образцов от плотности энергии инициирующего импульса. Критическая плотность энергии, соответствующая 50 % вероятности взрыва образца тэна, составляет величину $H_{cr} = 12,3$ Дж/см². Сделано предположение, что при инициировании образцов второй гармоникой лазера ионизация молекул тэна может происходить по механизму двухфотонного поглощения. Последующие процессы взрывного разложения, по-видимому, протекают аналогично, как и при электронно-пучковом воздействии.

The measurements of the emission spectra of single RDX crystals in the predetonation mode when irradiated with an electron beam pulse (0.25 MeV, 20 ns, 40 J/cm²) at the temperatures of 80 K and 300 K are reported. At 300 K, a very narrow emission band with a maximum at 380 nm was revealed. With decreasing of the sample temperature to a shift in the maximum emission band from 380 nm at 300 K to 370 nm at 80 K was found.

The temperature dependence on the exciton luminescence bands of RDX in the predetonation mode was measured. An increase in the luminescence intensity with decreasing temperature of the sample at the wavelength of 370 nm was detected. At the wavelength of 460 nm, the temperature dependence of the luminescence intensity was not found.

When using the second harmonic of Nd: YAG laser (532 nm, 10 ns, 0.8 J), the possibility of initiating an explosion of PETN polycrystalline was revealed. The dependence of explosion probability on the energy density of the initiating pulse was measured. The critical energy density corresponding to 50 % probability PETN explosion is $H_{cr} = 12.3$ J/cm². The authors assume that at samples initiation by the second harmonic of the laser, ionization of PETN molecules may go by the mechanism of two-photon absorption. The subsequent processes of explosive decomposition, apparently, proceed similarly as in the case of electron-beam exposure.

Ключевые слова: электронный пучок, гексоген, тэн, лазер, взрыв, двухфотонное поглощение.

Keywords: e-beam, RDX, PETN, laser, explosion, two-photon absorption.

Введение

Метод электронно-пучкового инициирования в сочетании с аппаратурой, позволяющей регистрировать процесс взрывного разложения в реальном масштабе времени, дает возможность изучения самых начальных этапов зарождения и развития химических реакций как на предвзрывной, так и на детонационной стадии. Понимание начальных стадий взрывного разложения взрывчатых веществ позволит в дальнейшем целенаправленно воздействовать на них с целью регулирования чувствительности к различного рода воздействиям.

Механизм взрывчатого разложения высокоэнергетических материалов при воздействии на них лазерных импульсов в настоящее время не имеет однозначной интерпретации. Ключевым вопросом на начальной стадии взаимодействия излучения с взрывчатым веществом (ВВ) является механизм поглощения энергии в образце. Распространенная точка зрения заключается в том, что с увеличением плотности энергии лазерных импульсов H при неких значениях H^*

меньше критического значения H_{cr} в зоне воздействия возникают свободные носители электрического заряда в результате ионизации дефектных мест кристалла [1]. Это приводит к нелинейному росту поглощения, размножению свободных носителей по лавинному механизму и оптическому пробое, порог H^* которого связывают с порогом кратерообразования [2]. В [3; 4] указывают толщину слоя поверхностного пробоя 30 – 80 мкм. Следует отметить, что цитируемые работы и многие другие проводились с использованием первой гармоники неодимового лазера (1,06 мкм) работающего в режиме модуляции добротности. Систематические исследования зависимости порога взрывного разложения ВВ от длины волны излучения не проводились. Имеются отдельные работы [5; 6], результаты которых нуждаются в экспериментальной проверке в одинаковых условиях эксперимента при воздействии различных длин волн излучения.

Методика эксперимента и оборудование

Электронно-пучковое воздействие.

В качестве объектов исследования использовались монокристаллы гексогена с поперечными размерами 3÷5 мм и толщинами 1,1÷1,8 мм, массами 20÷30 мг. Применялась традиционная схема, включающая источник возбуждения, монохроматор для выделения узких спектральных интервалов, фотоумножитель для преобразования оптического сигнала в электрический и осциллограф для регистрации сигнала.

В этом случае при воздействии импульса возбуждения регистрируется свечение образца в определенной точке спектра, а регистрация полного спектра осуществляется путем сканирования длины волны монохроматора при многократном облучении.

Основное требование в этих экспериментах – отсутствие деградации физико-химических свойств образца, которые могут привести к трансформации измеренных спектров люминесценции.

В связи с этим во всех экспериментах необходима проверка спектров свечения на воспроизводимость при многократном возбуждении.

Функциональная схема установки представлена на рис. 1.

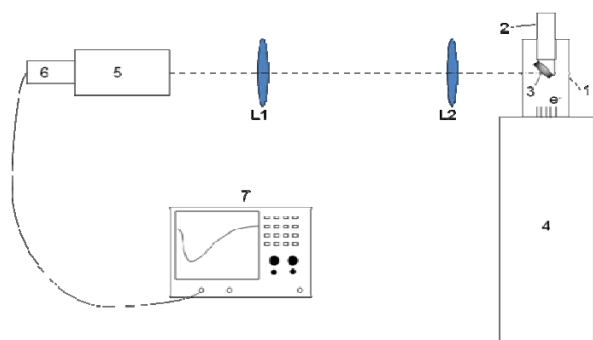


Рис. 1. Функциональная схема установки.

1 – вакуумная камера; 2 – кристаллодержатель (кристат); 3 – образец; 4 – источник возбуждения: ускоритель электронов ГИН; 5 – монохроматор ДМР-4; 6 – фотоумножитель 18 ЭЛУ-ФМ; 7 – осциллограф LecroyWJ332; L1 и L2 – линзы

В качестве источника возбуждения использовался ускоритель электронов ГИН (4) с эффективной энергией электронов 0,25 МэВ, длительностью импульса 3÷20 нс и плотностью энергии до 40 Дж/см². Исследуемый образец (3) устанавливался на кристаллодержателе (2) в вакуумированной экспериментальной камере (1).

Свечение образца (3), возникающее в результате воздействия пучка электронов (e⁻), с помощью линз (L2 и L1) собирается на входную щель монохроматора ДМР-4 (5). Далее свет выделенной длины волны преобразуется фотоумножителем 18 ЭЛУ-ФМ (6) и регистрируется запоминающим осциллографом LecroyWJ 332 (7). Запуск развертки осциллографа (7) осуществляется от емкостного делителя генератора импульсного напряжения ускорителя электронов (4).

Спектры люминесценции регистрировались в спектральном интервале 1,9 – 3,6 эВ. Спектральное

разрешение определяется настройками и характеристиками монохроматора ДМР-4 и составляет 5нм.

Временное разрешение измерительного тракта определяется импульсными характеристиками применяемого осциллографа и фотоумножителя и составляет 2,5 нс.

Лазерное иницирование

Для подготовки образцов использовался синтезированный нами порошок тэна с размером зерен в максимуме распределения 1 – 2 мкм. Держателем образца являлась медная пластина толщиной 1 мм, в центре которой имелось отверстие диаметром 3 мм. Образцы прессовали с помощью гидравлического пресса и специальной пресс-формы в центре медной пластины. При прессовании давление поднималось в течение 30 минут до 1,8 ГПа. В результате получали образец диаметром 3 мм и толщиной 1 мм с плотностью, близкой к плотности монокристалла (1,73 ± 0,03 г/см³). Контроль плотности осуществлялся следующим образом. Проводилось измерение геометрических размеров образца с помощью оптического микроскопа и микрометра и измерение массы образца на аналитических весах с точностью до 0,1 мг. Далее вычислялась плотность образца. Образцы, не удовлетворявшие требованиям необходимой плотности, исключались из эксперимента.

Для исследования иницирование взрыва тэна при воздействии импульсом второй гармоники неодимового лазера применялся YAG: Nd³⁺ – лазер, работающий в режиме модуляции добротности на основной частоте (λ = 1064 нм) и второй гармонике (λ = 532 нм) с длительностью импульса на полувысоте 12 нс, максимальной энергией импульса на основной частоте 1,5 Дж и распределением интенсивности по сечению пучка, близким к прямоугольному.

В экспериментах исследовалась зависимость вероятности взрыва р от плотности энергии импульса лазера Н. Схема эксперимента представлена на рис. 2. Излучение фокусировалось на образец, запрессованный в медную пластину (4), с помощью двухлинзового телескопа в виде пятна диаметром 2,5 мм. Для контроля энергии лазера использовался калориметр ИМО – 2Н. Изменение энергии импульсов варьировали с помощью набора нейтральных светофильтров.

Образцы прижимали к алюминиевой подложке (2), которая являлась пластиной-свидетелем. Облучаемая поверхность была экранирована оптическим стеклом толщиной 1 мм (3), затрудняющим газодинамическую разгрузку зоны повышенного давления. За факт взрыва образца принимали громкий звуковой сигнал и наличие на пластине-свидетеле следа диаметром, равным диаметру образца.

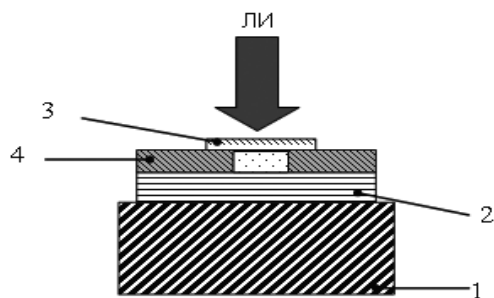


Рис. 2. Экспериментальная ячейка А. 1 – массивная стальная подложка, 2 – дюралевая пластина-свидетель, 3 – стеклянная пластина толщиной 1 мм, 4 – медная пластина с образцом

Результаты

Измерение спектров свечения монокристаллов гексогена в дозрывном режиме при облучении электронным пучком (рис. 3) показало наличие весьма узкой полосы свечения вблизи края собственного поглощения (длина волны $\lambda = 380$ нм), которая, по-видимому, связана с аннигиляционным свечением свободного экситона. Также была обнаружена относительно широкая полоса свечения, положение которой близко к положению полосы свечения локализованного синглетного экситона, ранее наблюдавшиеся, согласно литературным данным, в экспериментах по фотовозбуждению. Длительность импульсов свечения по всему спектру не превышает временного разрешения аппаратуры $\tau = 3$ нс.

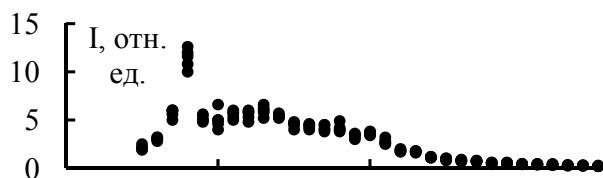


Рис. 3. Спектр свечения монокристалла гексогена в дозрывном режиме при облучении электронным пучком при температуре 300 К

На низких температурах обнаружено смещение максимума (рис. 4) с 380 нм при 300 К на 370 нм при температуре 80 К, что может быть связано с температурной зависимостью положения края фундаментального поглощения в гексогене.

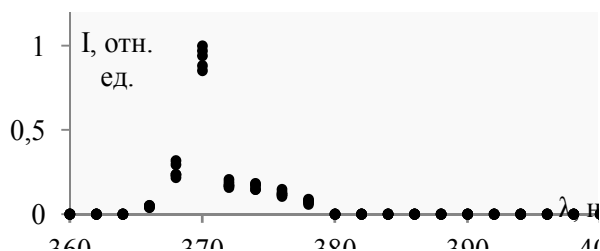


Рис. 4. Спектр свечения монокристалла гексогена в дозрывном режиме при облучении электронным пучком при температуре 80 К

Измерены температурные зависимости экситонных полос свечения гексогена в дозрывном режиме при облучении пучком электронов (рис. 5, 6). С по-

нижением температуры образцов на длине волны 370 нм выявлен рост интенсивности свечения. На длине волны 460 нм температурная зависимость интенсивности свечения не обнаружена. На основании этих данных можно сделать предположение, что свободный экситон не превращается в синглетный.

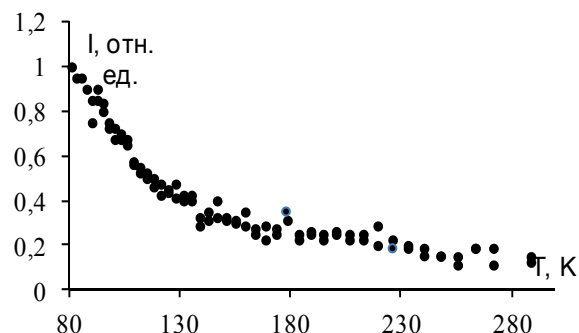


Рис. 5. Температурная зависимость свечения гексогена в дозрывном режиме $\lambda = 370$ нм

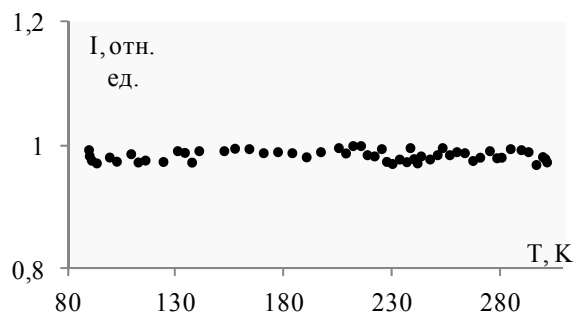


Рис. 6. Температурная зависимость свечения гексогена в дозрывном режиме $\lambda = 460$ нм

Для 370 нм температурную зависимость представили в арениусовских координатах (рис. 7). По наклону прямой получаем энергию активации температурного тушения порядка 0,018 эВ, что сопоставимо с энергией оптического фона.

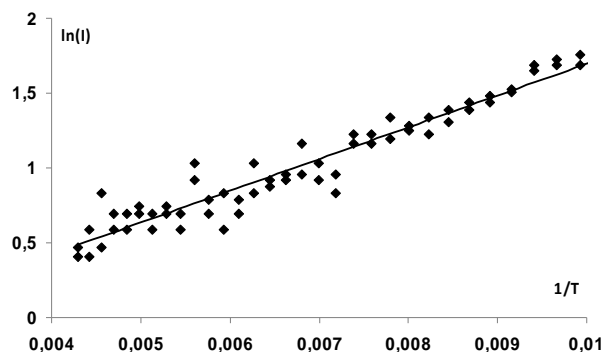


Рис. 7. Температурная зависимость свечения гексогена в дозрывном режиме $\lambda = 370$ нм в арениусовских координатах

Опыты, проведенные с использованием основной частоты лазера, показали, что в условиях эксперимента с максимально возможной плотностью энергии $H = 30$ Дж/см² инициирование взрыва не происходит. Более того, при уменьшении диаметра зоны облучения в два раза ($d \approx 1,25$ мм) достигалась плотность

энергии 120 Дж/см², и получен аналогичный результат. Таким образом, в условиях эксперимента критическая плотность энергии, соответствующая 50 % вероятности взрыва, $H_{cr} > 120$ Дж/см². При дальнейшем уменьшении диаметра зоны облучения $d < 1$ мм H_{cr} возрастает из-за размерного эффекта [1], поэтому измерения при меньших диаметрах светового луча не проводились.

При использовании второй гармоники лазера выявлена возможность инициирования взрыва. Была измерена зависимость вероятности взрыва образцов от плотности энергии инициирующего импульса. При фиксированной плотности энергии последовательно облучали единичным импульсом 10 образцов и определяли вероятность взрыва. Результаты представлены на рис. 8. Критическая плотность энергии, соответствующая 50 % вероятности взрыва, определенная по экспериментальным данным рис. 8, составляет величину $H_{cr} = 12,3$ Дж/см². Таким образом, порог инициирования тэна с плотностью $\rho \approx 1,73$ г/см³ с помощью второй гармоники лазера, по крайней мере, более чем на порядок ниже, чем при использовании первой гармоники. Этот результат позволяет выразить сомнение в том, что при использовании второй гармоники лазера начальная стадия инициирования взрыва происходит в результате ионизации дефектных мест образца, разогрева свободных носителей заряда, лавинной ионизации и оптического пробоя, как это предполагается в [1; 2] при использовании первой гармоники лазера.

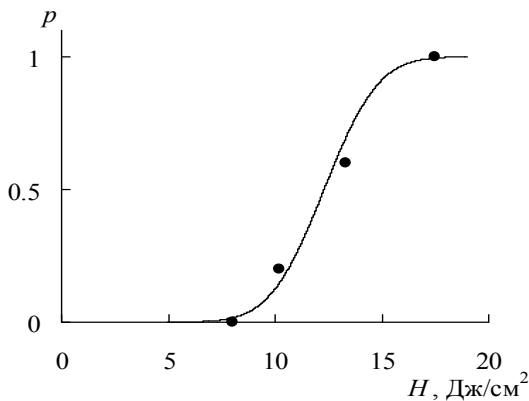


Рис. 8. Зависимость вероятности взрыва тэна от плотности энергии лазерного излучения при инициировании второй гармоникой

Действительно, критическая напряженность электрического поля пробоя диэлектрических кристаллов при использовании электромагнитного излучения в рамках теории лавинной ионизации можно описать выражением [7]:

$$E_{cr}(\omega) = E(0)\sqrt{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1)$$

где $E(0)$ – статическое электрическое поле пробоя, ω – частота излучения лазера, τ – время релаксации импульса свободных носителей заряда. Из этого выражения следует, что увеличение ω должно приводить к увеличению $E_{cr}(\omega)$. В диэлектрических кристаллах величина $\tau \geq 10^{-15}$ с, поэтому может быть ситуация, ко-

гда $\omega^2\tau^2 \ll 1$. В этом случае $E_{cr}(\omega) = E(0)$. Если $\omega^2\tau^2 \geq 1$, то $E_{cr}(\omega) > E(0)$. Поскольку $H_{cr} \sim E_{cr}^2$, то в случае справедливости механизма лавинной ионизации и оптического пробоя $H_{cr}(\omega_2) \geq H_{cr}(\omega_1)$. В эксперименте наблюдается обратная ситуация. Мы предположили, что при инициировании образцов второй гармоникой лазера ионизация молекул тэна может происходить по механизму двухфотонного поглощения. Действительно, из измерений спектров поглощения край фундаментального поглощения в кристаллах тэна находится при энергиях фотонов $E_f \geq 3,5$ эВ. Если вероятность двухфотонного поглощения высока, то энергии $2E(\omega_2) - 4,66$ эВ вполне достаточно для ионизации.

В общем случае при наличии линейного и двухфотонного поглощения для коэффициента поглощения можно записать выражение:

$$k = \chi + \beta I, \quad (2)$$

где χ – линейный коэффициент экстинкции, β – коэффициент двухфотонного поглощения, I – интенсивность излучения (Вт/см²).

Тогда убыль интенсивности dI в слое образца dx :

$$dI = -(\chi + \beta I)I dx. \quad (3)$$

Интегрируем (3) по толщине образца d :

$$\int_{I(0)}^{I_p} \frac{dI}{I(\chi + \beta I)} = - \int_0^d dx, \quad (4)$$

где $I(0) = I_0(1-R)$, I_0 – интенсивность падающего на образец излучения.

В результате интегрирования (4) и дополнительного преобразования полученного решения можно получить выражение:

$$\frac{I_0}{I_p} = \frac{e^{zd}}{1-R} + \frac{\beta(1-e^{-zd})}{\chi} I_0. \quad (5)$$

Из выражения (5) следует, что левая часть уравнения линейно зависит от I_0 .

На рис. 9 представлена линейная аппроксимация экспериментальных результатов, по измерению коэффициентов пропускания образцов в зависимости от плотности энергии импульсов лазера с учетом коэффициента корреляции $R_{cr} = 0,98$ подтверждающая правильность модели двухфотонного поглощения.

Измерение коэффициента отражения образца с помощью приставки диффузного отражения к спектрофотометру Shimadzu UV-2450 дало величину $R = 53\%$. С учетом значения величины $e^{zd}/(1-R) = 2,14$, отсекаемой на оси ординат прямой рис. 9, следует, что линейный коэффициент экстинкции в погрешности наших измерений рассчитать не представляется возможным, поскольку он имеет малую величину, то есть $\chi d \ll 1$.

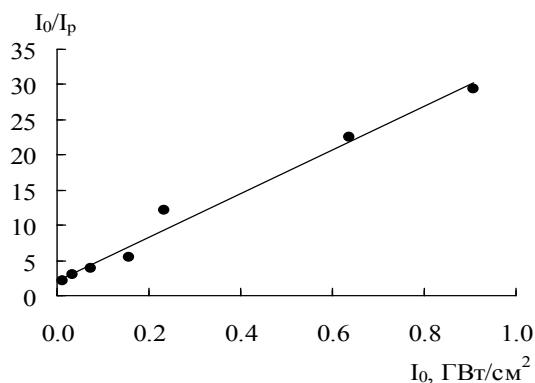


Рис. 9. Аппроксимация экспериментальных данных

В этом случае выражение (5) можно упростить:

$$\frac{I_0}{I_p} = \frac{1}{1-R} + \beta d I_0. \quad (6)$$

Из наклона прямой следует $\beta d = 30 \text{ см}^2/\text{ГВт}$, а коэффициент двухфотонного поглощения $\beta = 300 \text{ см}^2/\text{ГВт}$ при толщине образца $d = 1 \text{ мм}$.

В рамках модели двухфотонного поглощения первичная поглощенная энергия полностью расходу-

ется на ионизацию среды, т. е. ситуация аналогична электронно-пучковому иницированию, которое изучалось в работах [9 – 12]. В этих работах показано, что во время ионизирующего импульса при относительно небольших плотностях энергии создаются NO_2 -радикалы, а при плотностях, превышающих пороговую; – NO_2 и NO_3 – радикалы, и иницируется химическая реакция, которая дает дополнительное энерговыделение в облученном слое, приводящее к дополнительному адиабатическому повышению температуры по сравнению с вышеприведенными оценками.

Таким образом, можно предположить, что иницирование тэна второй гармоникой лазера аналогично электронно-пучковому проходит следующие этапы: ионизация среды, термализация и рекомбинация электронных возбуждений, экзотермический распад ионизированных молекул тэна, скорее всего в окрестностях структурных дефектов. В результате в поверхностном слое формируется и распространяется по кристаллу ударная волна, в конечном итоге приводящая к взрыву образца по ударно-волновому механизму, как при электронно-пучковом воздействии [12].

Литература

1. Таржанов, В. И. Лазерное иницирование тэна / В. И. Таржанов, А. Д. Зинченко, В. И. Сдобнови [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32. – № 4. – С. 113 – 119.
2. Зинченко, А. Д. Лазерное воздействие на пористое ВВ без его иницирования / А. Д. Зинченко, В. И. Таржанов, В. И. Сдобнов [и др.] // Физика горения и взрыва. – 1991. – Т. 27. – № 2. – С. 97 – 101.
3. Калмыков, А. А. Поверхностные явления при действии лазера на прозрачные диэлектрики / А. А. Калмыков, П. И. Розенталь, В. А. Рыбаков // Прикладная механика и техническая физика. – 1971. – Т. 9. – № 2. – С. 295 – 304.
4. Данилейко, Ю. К. Роль поглощающих включений в механизме разрушения прозрачных диэлектриков лазерным излучением / Ю. К. Данилейко, А. А. Маменков [и др.] // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1973. – Т. 63. – № 3. – С. 1030 – 1036.
5. Ng, W. L. Thermal, fracture, and laser-induced decomposition of pentaerythritoltetranitrate / W. L. Ng, J. E. Field, H. M. Hauser // J. Appl. Phys. – 1986. – V. 12. – P. 3945.
6. Алукер, Э. Д. Лазерное иницирование ТЭНа в режиме резонансного фотоиницирования / Э. Д. Алукер, Н. Л. Алукер, А. Г. Кречетов [и др.] // Химическая физика. – 2011. – Т. 30. – № 1. – С. 48 – 55.
7. Сверхкороткие световые импульсы / под ред. С. Шапира. – М.: Мир, 1981.
8. Bowden, F. P. Fast reaction in solid / F. P. Bowden, A. D. Yoffe. – London.: Butterworths Scientific Publications, 1958.
9. Адуев, Б. П. Спектры нестационарного оптического поглощения кристаллов тетранитропентаэритрита при облучении импульсным пучком электронов / Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, С. С. Гречин [и др.] // Известия вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – Вып. 11/2. – С. 104 – 106.
10. Адуев, Б. П. Иницирование взрывного разложения кристаллов тетранитропентаэритрита электронным пучком / Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, С. С. Гречин // Известия вузов. Физика. – 2009. – Т. 52. – № 8/2. – С. 249 – 252.
11. Адуев, Б. П. Детонация монокристаллов тэна, иницируемая электронным пучком / Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, С. С. Гречин [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2010. – Т. 46. – № 6. – С. 111 – 118.
12. Адуев, Б. П. Роль ударных волн при иницировании взрыва тетранитропентаэритрита импульсным пучком электронов / Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, С. С. Гречин [и др.] // Химическая физика. – 2010. – Т. 29. – № 6. – С. 54 – 57.

Информация об авторах:

Адуев Борис Петрович – доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора по научной работе Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, lesinko-iuxm@yandex.ru.

Boris P. Aduev – Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Deputy Director for Science at the Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Гречин Сергей Сергеевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории энергетических соединений и нанокompозитов Института углекислотной и химического материаловедения СО РАН, lesinko-iuxm@yandex.ru.

Sergey S. Grechin – Candidate of Physics and Mathematics, Researcher at the Laboratory of Energy Compounds and Nanocomposites, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.

Лисков Игорь Юрьевич – аспирант, инженер лаборатории энергетических соединений и нанокompозитов Института углекислотной и химического материаловедения СО РАН, lesinko-iuxm@yandex.ru.

Igor Yu. Liskov – post-graduate student, Engineer at the Laboratory of Energy Compounds and Nanocomposites, Institute of Coal Chemistry and Material Science of the Siberian Branch of the RAS.