

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Форат Егор Викторович

**ИМПУЛЬСНОЕ ЛАЗЕРНОЕ ЗАЖИГАНИЕ
СМЕСЕЙ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ С АЛЮМИНИЕМ**

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Ципилев В.П.

Томск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Общие сведения о процессах горения и взрыва	12
1.2. Инициирование ВВ лазерным излучением	18
1.2.1. Лазерное воздействие на иницирующие ВВ.....	19
1.2.2. Лазерное инициирование вторичных ВВ	22
1.3. Горение чистого и алюминизированного ПХА	24
1.4. Лазерное зажигание смеси ПХА/Al	28
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАЖИГАНИЯ СМЕСЕЙ ПХА/Al ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ.....	30
2.1. Методические подходы	30
2.2. Лазерное оборудование	34
2.3. Подготовка образцов	40
2.4. Лазерное зажигание смесей ПХА/Al с открытой облучаемой поверхности в атмосфере воздуха.....	43
2.5. Лазерное зажигание смесей ПХА/Al с закрытой прозрачным диэлектриком поверхности	45
2.6. Зажигание смесей ПХА/Al различной дисперсности компонентов с закрытой прозрачным диэлектриком поверхности	50
2.7. Зависимость чувствительности к лазерному излучению состава ПХА/НП Al различной плотности.....	52
2.8. Лазерное зажигание образцов смеси ПХА/НП Al с открытой поверхности в атмосфере инертного газа.....	57
2.9. Зажигание образцов состава ПХА/НП Al серией импульсов.....	58
2.10. Основные выводы по второй главе	61

ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

СМЕСЕЙ ПХА/Аl.....	62
3.1. Определение показателя поглощения и рассеяния ПХА.....	64
3.2. Математическое моделирование распространения излучения в ПХА методом Монте-Карло	72
3.2.1. Определение оптических характеристик полубесконечного слоя ПХА	76
3.2.2. Определение оптических характеристик слоя чистого ПХА конечной толщины.....	80
3.3. Дополнение к методике определения оптических характеристик ПХА	82
3.4. Оптические характеристики порошков алюминия.....	84
3.4.1. Методические подходы к определению показателя ослабления порошка НП Al.....	89
3.4.2. Лазерный абляционный метод измерения показателя ослабления НП Al	91
3.5. Оптические характеристики смесей ПХА/Al.....	91
3.6. Модель взаимодействия лазерного излучения со смесью ПХА/НП Al .	95
3.7. Основные результаты и выводы по третьей главе	101
ГЛАВА 4. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАДАЧИ РАЗОГРЕВА СМЕСИ ПХА/НП Al ИМПУЛЬСОМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	102
4.1. Описание феноменологической модели зажигания смеси ПХА/НП Al лазерным излучением	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	109
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Перхлорат аммония (ПХА) широко применяется в качестве окисляющего компонента твердых ракетных топлив (ТРТ) и пиротехнических смесей. В различных составах с ПХА в качестве горючего используются порошки металлов, например, титана, магния, но чаще – бора или алюминия. Как и чистый ПХА двухкомпонентная смесь ПХА и Al является энергетическим материалом, способным к горению и взрыву. По этой причине стоит рассматривать такой состав в качестве самостоятельного взрывчатого вещества (ВВ), крайне стабильного и безопасного при изготовлении и хранении. Помимо этого, свойства ПХА и порошков Al по отдельности довольно подробно описаны в литературе, что позволяет использовать смеси на их основе в качестве модельных объектов в изучении поведения металлизированных пиротехнических составов.

Среди многочисленных методов инициирования горения и взрыва энергетических материалов (ЭМ) наиболее перспективным представляется лазерный метод, который начал привлекать интерес исследователей еще с 70-х годов прошлого века по причине присущих ему преимуществ перед традиционными [1]. Перспективным направлением применения лазерных систем инициирования является ракетно-космическая отрасль, в том числе для бортовых исполнительных систем – зажигание топлива, приведение в действие пиропатронов и др. Такие системы имеют в своем составе закрытые оптоволоконные тракты доставки излучения до целевого вещества. Отсюда следуют физические ограничения спектрального состава лазерного излучения (ЛИ) по причине оптической прозрачности материалов волокон в строго определенном диапазоне длин волн.

Стоит сказать, что многие исследователи используют CO₂-лазеры для инициирования/зажигания пиротехнических смесей и ТРТ [2–4]. Это вполне обосновано для лабораторного применения, поскольку лазерное излучение позволяет довольно точно контролировать объем вкладываемой

энергии, область и время воздействия. Однако для бортового базирования или переносных систем CO_2 -лазеры непригодны, по причине полного поглощения в материале дешевых и простых в изготовлении кварц-полимерных оптических волокон, а также невозможности создания компактного CO_2 -излучателя.

Наиболее пригодными для такого рода применений являются твердотельные импульсные лазеры, излучающие в видимом и ближнем ИК диапазоне, например, Nd-лазер, работающий на основной гармонике ($\lambda = 1,06$ мкм). Интерес представляет оценка возможности работы таких систем с пиротехническими составами, к которым относится смесь ПХА/Al. Для этого необходимы данные по воздействию основной гармонике Nd-лазера как на саму смесь, так и на отдельные ее компоненты.

Двухкомпонентные смеси ПХА/Al изучаются с 70-х годов прошлого века. Первые работы были выполнены в Военно-морской артиллерийской лаборатории, Мерилэнд, США группой под руководством Д. Прайса [5]. Впоследствии указанные смеси чаще использовались в составе ТРТ и не подвергались более подробному систематическому изучению за редким исключением. Новый виток исследований в 2010-х годах был связан с относительной доступностью наноразмерного порошка Al (НП Al), который уже широко используется в составах ТРТ [6, 7]. К тому моменту было общеизвестно, что НП Al обладают особыми свойствами, поэтому более новые работы были посвящены изучению влияния НП Al на характеристики процесса горения и детонации ПХА. В последние годы изучение таких составов проводились московскими научными группами Института химической физики им. Н.Н. Семенова [8–10] и Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева [11–13]. В указанных работах используются не лазерные методы инициирования.

В литературе встречаются данные по воздействию ЛИ ближней инфракрасной области на порошки ПХА [14] и порошки металлов, в частности Al, что особенно актуально для селективного лазерного спекания [15–18]. Лазерное воздействие на двухкомпонентную смесь ПХА/Al изучалось недостаточно широко, наибольшее число работ опубликовано В.В. Медведевым и

В.П. Ципилевым [19–23]. В данных работах заложены основные подходы к изучению свойств смесей ПХА/АІ, в частности показано, что смеси ПХА с НП АІ имеют особенности при лазерном инициировании в сравнении с составами на основе АІ более крупных фракций марки АСД (алюминий сферический дисперсный). Главная особенность заключается в затрудненном инициировании с поверхности, закрытой прозрачным диэлектриком, по сравнению с инициированием с открытой поверхности. Такое поведение кардинально отличается от поведения вторичных ВВ, для которых накрывающая пластина выступает в роли сдерживающего фактора по отношению к образующимся газовым продуктам, что приводит к снижению порогов инициирования. Однако каких-либо объяснений такому аномальному поведению авторы не приводят. В этой связи необходимо провести экспериментальные исследования зажигания смесей ПХА/НП АІ импульсным ЛИ, а именно изучить энергетические пороги и задержки зажигания, оптические характеристики составов и другие параметры. Это позволит сформулировать модельные представления о лазерном импульсном воздействии на смеси ПХА/НП АІ.

Целью работы является установление основных закономерностей и характеристик процессов лазерного импульсного зажигания прессованных образцов порошковых смесей ПХА с наноразмерным алюминием излучением первой гармоники Nd-лазера ($\lambda = 1,06$ мкм).

Задачи:

1. Установить зависимость между характерными размерами частиц компонентов смесей и величиной энергетических порогов зажигания лазерным излучением.
2. Сравнить значения энергетических порогов зажигания образцов смеси ПХА/АІ для случая лазерного воздействия через прижатую к поверхности образца прозрачную пластину и воздействия на открытую поверхность при различной плотности образцов.

3. Определить оптические и теплофизические характеристики смесей ПХА/НП А1 (коэффициент отражения, показатели поглощения и рассеяния, коэффициент температуропроводности).

4. Разработать физическую модель лазерного импульсного зажигания смесей ПХА/НП А1 в условиях открытой и закрытой прозрачной пластиной поверхности в диапазоне плотностей 320–1700 кг/м³.

5. Провести взаимное сравнение температурных профилей, полученных по результатам численного моделирования воздействия лазерного излучения на открытую и закрытую прозрачной пластиной поверхность образца ПХА/НП А1.

Научная новизна

Впервые показано, что при воздействии ЛИ на прессованные образцы смеси ПХА/НП А1 с закрытой поверхности прозрачным диэлектриком в значительном диапазоне плотности (от 320 до 1700 кг/м³) сохраняются более высокие пороги зажигания, по сравнению с воздействием на открытую поверхность образцов, в то время как для составов с микроразмерным А1 (марок АСД) закрытие поверхности является единственным возможным способом реализации зажигания лазерным импульсом. Установлено, что такое поведение составов связано с особенностями тепловой разгрузки сформированных в приповерхностном слое тепловых очагов различной конфигурации.

Разработаны методики экспериментального и теоретического определения оптических характеристик (показателей поглощения μ и рассеяния β) для образцов ПХА, НП А1 и их смесей. Выявлено, что оптические характеристики смеси ПХА/НП А1 (массовое соотношение компонентов 60:40) аналогичны характеристикам чистого НП А1, а найденные теплофизические характеристики (коэффициент температуропроводности α) смеси близки по величине к характеристикам ПХА. Определенные значения констант ($\alpha = 3,2 \cdot 10^{-3}$ см²/с; $\mu = 10^4$ см⁻¹; $\beta = 200$ см⁻¹) использованы при численном моделировании задачи разогрева смеси лазерным пучком.

Проведено моделирование и численный расчёт задачи нагрева смеси ПХА/НП А1 (60:40) при пороговых уровнях лазерного воздействия в условиях

открытой и закрытой поверхности. Получены распределения температуры по глубине образцов, на основании которых определены основные параметры тепловых очагов (форма, температура в максимуме, размер, глубина залегания). Показано, что повышение порога инициирования в условиях закрытой поверхности в диапазоне плотностей 320–1700 кг/м³ связано со значительным отводом теплоты в накрывающую пластину.

Практическая значимость работы заключается в том, что получены экспериментальные значения энергетических порогов лазерного импульсного (длина волны $\lambda = 1,06$, длительность импульса ~ 1 мс) зажигания смеси ПХА/Al для компонентов различной дисперсности и при различных условиях воздействия (облучаемая поверхность открыта или плотно закрыта прозрачным диэлектриком) в широком диапазоне плотностей смеси. Полученные данные необходимы для разработки эффективных систем лазерного инициирования, включая оптоволоконные, в качестве альтернативных электрическим системам по безопасности и помехозащищенности.

Теоретическая значимость работы заключается в существенном расширении представлений о механизмах лазерного импульсного воздействия на металлизированные двухосновные энергетические материалы в условиях объемного сжатия. Разработанные методические подходы и математические модели могут быть применены для исследования свойств и поведения двухосновных энергетических материалов, в которых концентрация поглощающих излучение добавок изменяется в широких пределах (от долей до десятков процентов).

Положения, выносимые на защиту:

1. При пороговых уровнях лазерного импульсного воздействия миллисекундной длительности с длиной волны 1,06 мкм на прессованные образцы смеси ПХА/НП Al в приповерхностной области образуется тепловой очаг плоской конфигурации, разгрузка которого носит теплопроводностный характер.

2. На длине волны 1,06 мкм оптические характеристики прессованных образцов смеси ПХА/НП Al определяются характеристиками наноразмерного порошка Al, а коэффициент температуропроводности – характеристиками ПХА.

3. В диапазоне плотности образцов смеси ПХА/НП Al от 320 до 1700 кг/м³ закрытие облучаемой поверхности прозрачным диэлектриком приводит к повышению порога зажигания по причине уменьшения максимальной температуры очага в пределе до $1+K_E$ раз при идеальном тепловом контакте, где K_E – это отношение тепловых активностей смеси и диэлектрика.

Методы и объекты исследования. В работе использовался комплексный подход к определению основных зависимостей с помощью экспериментальных и теоретических исследований. Объектами исследования в работе являются прессованные порошки различной дисперсности ПХА, Al и их смесей.

Поскольку лазерное зажигание энергетических материалов носит вероятностный характер, в работе использовалась специально разработанная методика определения порогов зажигания. Для этого строилась вероятностная кривая зажигания (кривая частоты) для каждого условия проведения опыта. По кривой частоты определялся энергетический порог зажигания (по уровню 50 % вероятности) и область вероятностного зажигания.

Для проведения экспериментальных исследований порогов зажигания требуется ЛИ высокого качества и одновременный контроль энергии импульса, кинетики ЛИ и свечения продуктов реакции. Для этого был модернизирован лазерный экспериментальный комплекс.

Оптические характеристики ПХА и смесей ПХА/НП Al были получены путем измерения коэффициентов отражения в интегрирующей сфере и коэффициентов пропускания коллимированного пучка. Помимо этого, была разработана методика измерения показателя поглощения для прессованных порошков НП Al.

Теоретические исследования проводились с помощью стохастического моделирования распространения света в веществе методом Монте-Карло и численного решения задачи разогрева с помощью метода конечных разностей.

Достоверность полученных результатов основана на использовании многократно апробированных методик проведения экспериментов по лазерному инициированию и подготовке образцов, анализе экспериментальных данных в рамках классических представлений о тепловом взрыве, воспроизводимостью результатов опытов при идентичных начальных условиях, сравнении полученных результатов с результатами других авторов.

Личный вклад автора состоит в постановке задач, разработке методик измерения оптических характеристик, проведении экспериментов и измерений, подготовке образцов исследуемых составов, разработке математических моделей и проведении численного моделирования, обработке и анализе результатов исследований, подготовке материалов к публикации статей, разработке экспериментальной установки в соответствии с поставленными задачами. Постановка цели, обсуждение методов решения задач, итоговая проверка научных статей перед публикацией проводились совместно с научным руководителем, д.ф.-м.н., профессором Ципилевым В.П. Измерение теплофизических характеристик, исследуемых образцов проводилось совместно с коллективом НПЛ «Тепловой контроль», ТПУ.

Апробация работы. Результаты исследований, обобщенные в настоящей работе, докладывались на шести конференциях: 2nd International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2016): International Congress (г. Томск, 2016 г.); III-я Всероссийская молодежная научно-практическая конференция «Орбита молодежи» и перспективы развития российской космонавтики» (г. Томск, 2017 г.); The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications, (г. Сендай, Япония, 2017 г.); Двадцать четвертая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, (г. Томск, 2018 г.); XIV Международная конференция «Высокоэнергетические и специальные материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение» (HEMs 2018) (Томск, 2018 г.); 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2022) (г. Томск, 2022 г.).

Связь работы с научными грантами. Диссертационные исследования лазерного импульсного зажигания смесей ПХА с алюминием различной дисперсности выполнены при поддержке гранта РФФИ «Лазерное инициирование смесевых энергетических материалов на основе нанодисперсных компонентов», № 15-03-05385.

Публикации по теме работы. Результаты исследований изложены в 16 печатных работах, в том числе 2 – в международном рецензируемом научном журнале, индексируемом базами данных Scopus и Web of Science: «Propellants, Explosives, Pyrotechnics». Одна статья опубликована в журнале, рекомендованном ВАК РФ для публикации материалов кандидатских диссертаций: «Известия вузов. Физика».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 144 наименований. Работа изложена на 128 страницах, содержит 12 таблиц и 40 рисунков.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Общие сведения о процессах горения и взрыва

Горение – сложный физико-химический процесс превращения исходных веществ в продукты сгорания в ходе экзотермических реакций, сопровождающийся интенсивным выделением тепла [24]. Исходные вещества должны иметь молекулярный контакт для начала взаимодействия. Однако только лишь контакта молекул недостаточно, они должны находиться в особом возбужденном энергетическом состоянии и в некотором количественном соотношении [25]. При этом зачастую горение веществ происходит не в одну стадию реакции между начальными молекулами исходных веществ, а с дополнительными стадиями, в процессе которых происходит преобразование исходных молекул. Такой механизм горения называют цепным. В разработке данного механизма огромную роль сыграли работы Н.Н. Семёнова [26].

Химические реакции горения различаются по многим параметрам, но основные различия заключаются в степени перемешивания и особенностях теплопередачи. Рассмотрим далее основные виды горения. По скорости развития процесса горение можно разделить на дефлаграцию и детонацию. Фронт дефлаграционного горения движется с дозвуковой скоростью, а прогрев вещества осуществляется в основном теплопроводностью. Детонационный фронт продвигается со скоростью выше звуковой, при этом ударная волна поддерживает химическую реакцию реагентов за счет нагрева, создавая устойчивое распространение фронта [27, 28]. В некоторых случаях дефлаграционное горение может переходить в детонацию, в зарубежной литературе этот переход называется *deflagration-to-detonation transition* (переход дефлаграции в детонацию).

Медленное горение подразделяется на ламинарное и турбулентное соответственно характеру течения смеси [28]. В детонационном горении течение продуктов всегда турбулентное.

Ламинарное горение – вид горения, характеризуемый газодинамически невозмущенным фронтом пламени, а также скоростью распространения пламени,

не превышающей несколько метров в секунду. Процесс ламинарного горения заключается в передаче в свежую горючую смесь тепла и активных частиц, обеспечивающих распространение пламени [29].

Турбулентное горение – горение в турбулентных потоках смеси горючего с воздухом (кислородом), характеризующееся неупорядоченным, пульсирующим движением малых объёмов таких смесей. Смешение компонентов при турбулентном горении происходит более интенсивно, чем при ламинарном горении, вследствие чего скорость турбулентного горения превышает скорость ламинарного горения [30].

Процесс горения классифицируют и по способу подвода окислителя. В случае если компоненты смеси находятся в одинаковом агрегатном состоянии, то такое горение относят к гомогенному. Гетерогенным называется тип горения, при котором горючее и окислитель находятся изначально в разном агрегатном состоянии, но по причине образования газообразных продуктов испарения/разложения основная фаза реакции – газовая. Если компоненты реакции не перемешаны и их взаимодействие происходит в узкой области, куда компоненты поступают за счет диффузии, такое горение называют диффузионным. Противоположностью является случай предварительного перемешивания компонентов [31].

Горение, как частное проявление химического взаимодействия, подчиняется законам химической кинетики. Так, скорость протекания реакции горения приближенно описывается выражением для скорости химической реакции в зависимости от концентрации выражается:

$$W = kC_A^{m_A}C_B^{m_B}, \quad (1)$$

где W – скорость реакции; C_A , C_B – концентрации веществ А и В, участвующих в реакции; m – порядок реакции; k – это константа скорости реакции, зависящая только от температуры. Константа скорости реакции выражается в соответствии с законом Аррениуса:

$$k = ze^{-E/RT}, \quad (2)$$

где T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная; величины z и E – постоянные, которые характеризуют данную химическую реакцию. Величина E – это энергия активации, которой должна обладать молекула для того, чтобы прореагировать. Величина z – это предэкспоненциальный множитель, который численно равен константе скорости реакции при $T \rightarrow \infty$ [32]. Размерность z установлена в обратных секундах (с^{-1}), что соответствует числу актов взаимодействия атомов или молекул в единицу времени. Данная размерность не отражает объем такого взаимодействия, поэтому стоит понимать физический смысл данной константы как величину, обратную времени, за которое произойдет единичный акт взаимодействия со стопроцентной вероятностью.

Из закона Максвелла-Больцмана число молекул, обладающих энергией выше уровня E , составляет долю $e^{-E/RT}$ всего числа молекул, т.е. это некая часть в диапазоне от 0 до 1. Но стоит понимать, что даже при нулевой температуре величина $e^{-E/RT}$ лишь стремится к нулю. Отсюда следует вывод, что в смеси веществ, способных к химическому взаимодействию, это взаимодействие происходит всегда и при любой температуре, однако количество этих взаимодействий в единицу времени может быть ничтожно мало. И хотя современные представления о химической кинетике показали значительные отклонения в сложных цепных реакциях от закона Аррениуса [33], но для рассмотрения основных концепций вполне уместно принимать, что химические взаимодействия происходят по этому закону.

Для веществ, реакции в которых проходят по экзотермическому типу, к которым безусловно относятся все реакции горения, количество взаимодействий в единицу времени при данной температуре является определяющим фактором стабильности. Другими словами, ставится вопрос о достаточности частоты актов взаимодействия для повышения температуры, что влечет за собой увеличение количества актов в единицу времени – ускорение реакции с выделением большего количества тепла и все большего ускорения. На первый взгляд, каждое экзотермическое взаимодействие должно повлечь за собой локальный разогрев и неминуемое ускорение в окружающем объеме, но на практике мы наблюдаем

множество примеров стабильности веществ, активность которых проявляется лишь при значительном разогреве либо в значительном объеме. Так, Андреев и Беляев приводят в своей работе [34] пример полураспада нитроглицерина:

Таблица 1.1. Константы скорости и периоды полураспада нитроглицерина [34]

Температура, °C	Константа скорости, с ⁻¹	Период полураспада, лет
0	$10^{-16,34}$	$4,8 \cdot 10^8$
20	$10^{-13,95}$	$2 \cdot 10^6$
40	$10^{-10,93}$	1870
60	$10^{-9,20}$	35

Причиной такого поведения является многоступенчатость развития реакции и недостаточно высокий тепловой эффект реакции в сравнении с энергией активации суммарного процесса распада [35].

Достижение самоускорения реакции при неких условиях возможно при соотношении между теплоприходом от химической реакции и теплоотводом во внешнюю среду [33, 36–38]. Одним из первых к описанию явления самовоспламенения при нагреве пришел Вант-Гофф [39], работы которого позднее были усовершенствованы Аррениусом. Равенство теплоприхода и теплоотвода приводит к стабильной во времени реакции. Смещение равенства в сторону теплоотвода приводит к затуханию реакции, например – прекращению горения. Противоположное смещение баланса, в сторону теплоприхода, приведет к самоускорению. Примером такого поведения является самовоспламенение и взрыв.

Таким образом, существует три формы протекания экзотермических реакций: медленное превращение, горение и взрыв. Эти реакции связаны между собой по сущности, но и генетически – медленное превращение может перейти в горение, а горение во взрыв. Однако это справедливо не для всех веществ, способных на экзотермические превращения. Медленное течение экзотермической реакции наиболее распространено в сравнении с двумя другими формами. Однако только взрывчатые вещества способны ко всем трем формам реакции. В отличии

от медленного превращения, равномерно протекающего по всему объему вещества, горение и детонация происходят в узкой зоне, которая разделяет изначальное вещество и продукты реакции. К тому же эта зона перемещается по объему вещества.

Основным отличием между горением и взрывом стоит назвать величину линейной скорости распространения фронта реакции. Для горения это миллиметры в секунду, а для детонации – километры в секунду [40]. При детонационных скоростях в области протекания реакции возникает локальное увеличение давления, которое распространяется в виде ударной волны со сверхзвуковой скоростью [35]. Такой способ развития реакции возможен лишь при условии, что продукты превращения будут хотя бы частично в газовой фазе. Вторым условием является достижение достаточно высоких температур, так чтобы продвижение области химической реакции опережало область расширения продуктов реакции. На практике оказалось, что это выполняется не всегда и существуют условия, в которых детонация затухает. Подробно этот вопрос был рассмотрен Харитоном [41], который впервые ввел понятие критического диаметра детонации – минимального диаметра снаряда, способного к устойчивой детонации. В указанной работе выдвигается гипотеза, что на развитие детонации благоприятно влияет любой фактор, увеличивающий время разбрасывания и снижающий время реакции. Таким образом легче достичь детонации заряду, окруженному плотной оболочкой или большой массой вещества, так же, как и повышение температуры в области реакции. Отсюда следует объяснение детонационной способности веществ, которые при первом рассмотрении едва ли способны к устойчивому медленному горению. Особенно это относится к веществам, которые в результате большой массы и длительного хранения способны накапливать энергию медленного химического превращения. Например, известен случай взрыва 4500 т смеси нитрата аммония с сульфатом аммония в 1921 г. в Баварии или взрыв нитрата аммония в 2020 г. в порту Бейрута.

Еще одним отличием ВВ от других веществ, способных к экзотермическим реакциям является независимость от состава окружающей атмосферы. Так,

древесина горит на воздухе за счет окисления кислородом и поместив древесину в атмосферу инертного газа горения прекратится и не будет возможным. Однако горение пороха, например, может происходить даже в вакууме. Такое поведение обусловлено наличием окислителя и горючего в составе ЭМ [35]. Но в очередной раз стоит повторить, что нельзя безотносительно к характеристикам заряда говорить в «взрывчатости» вещества, необходимо указывать условия, при которых оно является взрывчатым. Таким образом, способность химической реакции к самораспространению в виде взрыва является принципиальной характеристикой ВВ, определяемой соотношением основных параметров химической реакции и условий диссипации энергии [40].

Инициирование ВВ может происходить под действием внешнего воздействия, которое опосредованно сообщает молекулам вещества энергию активации. Основным путем передачи энергии по мнению авторов [40] является нагрев. Однако первичное воздействия может быть различного рода: тепловое, механическое, электрическое, химическое, взрывное, облучение и т.д., Впрочем, различные ВВ обладают разной чувствительностью к конкретным видам воздействия. Примером может служить различие ряда ВВ по температуре вспышки в два раза и в то же время, эти ВВ различаются по энергии иницирующего удара в 90 раз. Большее соответствие можно выявить, сравнивая не температуру вспышки, а воспламеняемость при высоком давлении.

Зачастую в качестве критерия чувствительности ВВ приводят температуру вспышки – минимальную температуру термостата, в котором медленно нагревается ВВ, при которой наступает воспламенение. Но как об этом говорилось выше, температура вспышки – это специфическая характеристика чувствительности, соответствующая специальным условиям воздействия. При измерении этого параметра существует ряд особенностей. Например, с некоторой задержкой может произойти инициирование ВВ при продолжительном нагреве в силу развития самоускоряющейся реакции. При этом чем медленнее нагрев, тем ниже температура вспышки по тем же причинам. Помимо этого, интерес вызывает зависимость от размера образца, уменьшая который можно добиться отсутствия

вспышки как таковой, по причине пропорциональности теплоприхода объёму ВВ, а теплоотвода – площади поверхности. Получается, что с уменьшением размера образца, поверхность становится достаточно развитой для эффективного теплоотвода энергии химической реакции. Таким образом стоит сделать вывод, что температура вспышки зависит от многих факторов и является сравнительной характеристикой только в случае испытания нескольких ВВ в одинаковых условиях.

При зажигании ВВ тепловым потоком с поверхности (например, с помощью пламени) наиболее важной характеристикой является скорость нагрева. В случае быстрого нагрева градиент температуры (а значит и теплоотвод) будет слишком высок и объем вещества, задействованный в реакции, будет небольшим. Это приведет к незначительному теплоприходу, и реакция затухнет после окончания воздействия. Если нагрев происходит с той же скоростью, с какой он идет при стационарном горении, то воспламенение приводит к устойчивому горению. Подразумевается, что в этом случае теплоприход и теплоотвод равны. Более медленный нагрев приведет к зажиганию и горению с большей скоростью за счет меньшего начального теплоотвода, однако со временем процесс горения выйдет на более медленный стационарный за счет изменения градиента прогрева.

1.2. Инициирование ВВ лазерным излучением

Исследования, посвященные влиянию светового воздействия на ВВ, начали активно появляться начиная с 50-х годов XX века. Источником воздействия в этих работах служили импульсные газоразрядные лампы. Уже тогда стало ясно, что этот метод имеет значительный недостаток – широкий сплошной спектр излучения. Именно спектральные характеристики определяют тип взаимодействия светового излучения с веществом и при наличии широкого спектра, одновременно задействуются разные механизмы воздействия, что затрудняет интерпретацию результатов. Наиболее значимой работой в этой области является монография Боудена и Иоффе [42], вышедшая в 1962 году. Важно, что на момент выхода монографии уже два года как был создан первый лазер в СССР и это был вопрос

времени, когда новый инструмент найдет свое применение в качестве источника инициирующего воздействия.

Стоит сказать, что лазерное излучение имеет ряд преимуществ по сравнению с излучением от не лазерных источников, а именно:

1. Значительно более узкий спектр излучения (единицы нанометров против сотен нанометров излучения ламп, прошедшего светофильтры);
2. Возможность работы в более широком диапазоне длительности импульсов (от непрерывного излучения до сотен фемтосекунд);
3. Низкая угловая расходимость пучка (до 10^{-4} рад);
4. Фокусировка в сравнительно небольшой области (диаметром до единиц мкм);
5. Высокая достижимая плотность энергии в пучке (до 10^8 Дж/см²).

Учитывая возможность изменения указанных параметров в широких пределах, лазер становится незаменимым инструментом контролируемого воздействия на ВВ.

1.2.1. Лазерное воздействие на инициирующие ВВ

К классу инициирующих ВВ относят довольно большое количество различных веществ, однако исследования по воздействию ЛИ проводились в основном на азидах тяжелых металлов (АТМ). Вероятно, причиной этому послужила всесторонняя изученность этих веществ, и как указывалось ранее, вышедшая подробная монография [42] по световому воздействию на АТМ.

В первую очередь, стоит рассказать об особенностях поведения АТМ под действием ЛИ в различных условиях. АТМ – это прозрачное кристаллическое вещество, в виде порошка имеет белый оттенок за счет рассеяния света, как и другие диффузно-рассеивающие среды (ДРС). Если рассматривать спектры поглощения АТМ с точки зрения длины волны основных лазеров, используемых для возбуждения взрыва, то УФ-область (266 нм – четвертая гармоника Nd-лазера, 337 нм – азотный лазер) является областью собственного поглощения, а для 1,064 мкм (Nd-лазер) и 10,6 мкм (CO₂-лазер) АТМ прозрачны [43].

В УФ области воздействие длительностью в единицах нс приводит к интенсивному разбросу вещества с поверхности, а также к частичному разложению вещества с выделением металла. При этом инициирование затруднено (пороговая плотность энергии более десятков Дж/см²) или вовсе недостижимо [44]. На длине волны 266 нм уже при 20 мДж/см² наблюдается вспышка на поверхности в момент лазерного импульса, которую авторы [43] связывают с оптическим пробоем. Глубина проникновения света оценивается авторами равной порядка 10⁻⁵ см, что говорит о поверхностном характере поглощения. Очувствление образцов происходит при накрытии поверхности кварцевой пластиной, тем самым создается препятствие для разлета вещества. Еще одним способом является предварительное разложение вещества в коротковолновой области прозрачности (~400 нм), что позволяет выделить в приповерхностном слое достаточно металла, увеличивающего отвод тепла, а это позволяет создать за время воздействия очаг размерами более 10⁻⁴ см. Такое объяснение подтверждается при воздействии лазерным импульсом длительностью более 10⁻⁴ с, для которого характерные размеры прогрева составляют более 10⁻⁴ см. В таких условиях инициирование достигается значительно легче, достигая значений порядка 10 мДж/см².

В области ближнего ИК (1,064 мкм) инициирование АТМ достигается при пороговых плотностях энергии порядка десятков мДж/см² (импульсом порядка 10 нс). Наиболее правдоподобно такое поведение описывает микроочаговая теория, развитая коллективом под руководством Е.И. Александрова [45, 46]. Так, по мнению авторов, в области прозрачности АТМ происходит локализация энергии на поглощающих включениях, которые неминуемо образуются при производстве и хранении АТМ. Разогрев таких включений происходит вплоть до достижения необходимых температур, для создания очагов химической реакции, приводящей к тепловому взрыву [47]. При этом различия в чувствительности порошковых АТМ и монокристаллов объясняется с позиции пространственной освещенности, которая значительно возрастает для диффузных сред, к которым относятся порошки АТМ, и, следовательно, возрастает доля поглощенной световой энергии

на включениях [48–52]. Размер включений, на который происходит локализация энергии составляет порядка 10^{-5} см.

Существуют и другие гипотезы по объяснению таких сравнительно низких порогов инициирования АТМ, среди которых стоит выделить гипотезу о фотохимической природе взрыва, суть которой в образовании свободных радикалов $N_3^{\cdot}$ под действием кванта излучения. Взаимодействие радикалов приводило бы к выделению энергии и созданию тепловых очагов. Однако теория была отброшена при первичном рассмотрении, поскольку давала по расчету на порядок более высокие пороговые плотности энергии лазерного импульса [48]. Однако после обнаружения авторами [53] предвзрывного свечения была выпущена серия работ по развитию цепной фотохимической модели взрыва АТМ [54–61]. И хотя модель довольно точно описывает ряд явлений, само наличие предвзрывного свечения оспаривалось позже в работах [62–64]. Так, в работе [64] было доказано полное отсутствие предвзрывных явлений, которые являлись базовыми для модельных представлений [53, 62, 63].

В области среднего ИК (10,6 мкм, длительность импульса 20 нс) пороги зажигания АТМ составляют порядка 10 мДж/см², при этом показатель поглощения приблизительно равен 10 см⁻¹ [65], т.е. поглощение происходит значительным объемом вещества в сравнении с поглощением в УФ области. Кроме того, энергетические пороги в ИК и УФ областях спектра оказались практически одинаковыми. Однако, следуя модели [53–61] в УФ-области спектра пороги должны быть на много порядков ниже, чем в ИК, поскольку квантовый выход в УФ близок к единице, а в ИК – стремится к нулю. Это полностью противоречит фотохимической природе взаимодействия. Также, для данной длины волны выражен размерный эффект, проявляющийся в увеличении пороговой плотности лазерного пучка на более чем 2 порядка при снижении размера пучка от 6 мм до 0,1 мм. Такое поведение схоже с тем, что наблюдается при облучении АТМ лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 1,64$ мкм и связано с повышением освещенности в объеме образца, которое зависит от размера пучка [51]. В целом механизм инициирования в этой области схож с механизмом в ближнем ИК

диапазоне, но определяющим является воздействие на микронеоднородности размером порядка 10^{-4} см, которые находятся в глубине образца.

Таким образом, можно утверждать, что во всех областях спектра для наносекундной длительности воздействия механизм инициирования АТМ один и тот же – тепловой микроочаговый, один очаг размером порядка единиц мкм в УФ области и множество очагов для $\lambda = 1,64$ и $\lambda = 10,6$ мкм с размерами порядка 10^{-5} и 10^{-4} см соответственно [43, 62, 63, 65]. При создании идеальных условий во всех случаях пороги инициирования оказываются примерно одинаковыми (десятки мДж/см²), что говорит о тепловом характере развития реакции. Это подтверждается автором [66] по схожести значений критического параметра Франка-Каменецкого.

1.2.2. Лазерное инициирование вторичных ВВ

Интерес к лазерному инициированию вторичных ВВ исходит из идеи селективной чувствительности к ЛИ и практически полной невосприимчивости ко всем остальным видам возбуждения [67, 68]. Однако поведение вторичных ВВ отличается от хорошо изученных АТМ наличием реакции преимущественно в газовой фазе. Наибольший интерес с точки зрения лазерного инициирования представляют такие вторичные ВВ как: тэн (пентаэритрита тетранитрат), гексоген, октоген. Все эти вещества представляют собой прозрачные в видимом диапазоне кристаллы, что позволяет рассматривать их в качестве ДРС. Рассеивающие свойства, однако, зависят от плотности порошков и уменьшаются с прессованием за счет уменьшения пор и слияния кристаллических поверхностей [52].

Инициирование прессованных таблеток тэна первой гармоникой Nd-лазера (1064 нм) с открытой поверхности не наблюдается вплоть до плотности энергии ЛИ порядка 20 Дж/см² (диаметр пучка 1 мм, длительность импульса 12 нс) [69]. Уровень наблюдаемого оптического пробоя в виде плазменного факела и звукового «щелчка» на поверхности составил порядка 1 Дж/см². Однако свечение сохранялось при снижении плотности энергии вплоть до 3 мДж/см². В условиях прижатия к поверхности тэна прозрачного диэлектрика пороги составляют

60 мДж/см² – 1064 нм, 55 мДж/см² – 532 нм, 12 мДж/см² – 266 нм. Кинетические характеристики для всех трёх гармоник совпадают: индукционный период порядка 4–8 мкс, длительность вспышки ~5 мкс. На 4-й гармонике ($\lambda = 266$ нм) порог инициирования тэна очень близок к порогу азидов свинца. Это наводит на мысль о зависимости порогов от условий воздействия. При этом достижение низкорогового (в сравнении с порогом открытого тэна) инициирования для всех трех длин волн говорит о схожести процесса развития взрыва. Во всех описываемых случаях происходит газодинамическая разгрузка очага разложения. По всей видимости прижатие прозрачной пластины сдерживает газодинамическую разгрузку, что в соответствии с теорией, изложенной в работе [41] увеличивает время разброса и способствует распространению фронта взрывного разложения. Подобная методика была использована и другими научными коллективами [70, 71].

Зажигание гексогена излучением CO₂-лазера по всей видимости происходит по механизму, схожему с зажиганием тэна излучением с длиной волны 266 нм. Глубина проникновения сравнима с длиной волны излучения и составляет менее 15 мкм, т.е. зажигание происходит из приповерхностного макро-очага. Так же, как и для тэна, газодинамическая разгрузка гексогена затрудняет инициирование. Сдерживание газовых продуктов внешним давлением (до 30 атм) или прижатой пластиной позволяло добиться порогов порядка 30 мДж/см² [72]. Описанное выше поведение тэна и гексогена присуще и другим вторичным ВВ [73–75].

Еще одной особенностью вторичных ВВ является их очувствление при добавлении от нескольких долей до единиц массовых процентов поглощающих включений, таких как порошки металлов и сажа [76–78]. Механизм инициирования таких ВВ – микроочаговый, однако концентрация поглощающих включений значительно выше, чем в случае чистого ВВ. При этом наноразмерные частицы дают более существенное снижение порогов инициирования [76, 79], особенно это заметно при добавлении наноразмерного Al.

Описанные подходы к очувствлению тэна для лазерного воздействия крайне важен для развития технологии производства безопасных систем инициирования,

однако на данный момент распространения не получил, за исключением публикации ряда патентов и публикаций [1, 80–82].

В качестве некого итога стоит сказать, что лазерное воздействие на ВВ в первую очередь определяется параметрами поглощения и временем воздействия. Первое определяет размер области, в которой произойдет преобразование светового излучения в тепло. Время воздействия определяет на сколько увеличится объем разогретого вещества за время лазерного импульса, пока энергия подводится. Достижимая температура зависит от плотности энергии лазерного воздействия, длительности воздействия, размера очага и скорости теплоотвода. Именно тепловые параметры очага определяют реакцию ВВ на лазерное воздействие. Описанное выше поведение инициирующих и вторичных ВВ полностью согласуется с классической теорией очагового теплового взрыва [33, 41, 47].

1.3. Горение чистого и алюминизированного ПХА

Перхлорат аммония NH_4ClO_4 – аммониевая соль хлорной кислоты, бесцветное кристаллическое вещество. Как и другие перхлораты является окислителем, в связи с чем это вещество нашло свое применение в пиротехнических составах, ВВ и твёрдых ракетных топливах. И хотя ПХА используется в народном хозяйстве уже более века, но до сих пор его поведение до конца не изучено, в том числе по причине богатого элементного состава вещества. ПХА состоит из четырёх элементов: азот, кислород, хлор и водород. Это обуславливает тот факт, что разложение ПХА потенциально может иметь более 1000 возможных путей реакции, зависящих от внешних условий [83]. В нормальных условиях ПХА химически стабилен. Основные физические параметры перечислены в таблице ниже.

Таблица 1.2. Основные физические параметры ПХА

Характеристика	Значение	Единица измерения	Источник
Плотность	1,95	г/см ³	[84]
Молярная масса	117,5	г/моль	[85]
Теплопроводность	0,42 для орторомбической формы 0,21 для кубической формы	Вт/(м·К)	[86]
	0,503		[87]
	0,504		[88]
Температуропроводность	$2,27 \cdot 10^{-3}$	см ² /с	[88]
	$2,1 \cdot 10^{-3}$		[84]
Теплоемкость	0,59	Дж/(г·К)	[89]
	1,14		[88]
Коэффициент преломления на $\lambda = 1064$ нм	1,4868	—	[87]
Предел прочности	1700	кгс/см ²	[90]
Критический диаметр детонации	40 (при влажности 0,01 % и размере зерна 60 мкм)	мм	[90]
Температура разложения	240–270	°С	[85]
Температура плавления	547	°С	[91]
	480		[90]

ПХА разлагается при температуре ниже температуры плавления. В работе [88] установлено, что разложение начинается из отдельных центров вблизи поверхности кристаллов на глубине 20–30 мкм. При этом существует ряд исследований, позволяющих судить о наличии жидкой фазы в процессе горения ПХА в тонком приповерхностном слое [92–94]. В этой связи, модель горения в парах, образованных из жидкой фазы ПХА получила широкое распространение [34, 95–97].

Продукты распада ПХА зависят от температуры и давления, при которых происходит реакция. Среди продуктов распада могут быть: Cl₂, O₂, H₂O, N₂O, NO, N₂O₄, N₂, ClO₂, NOCl, HCl и др. Наиболее подробно вопрос термического

разложения рассмотрен в работе Л. Биркамшоу и Б. Ньюмана [98, 99]. Вода в виде атмосферной влаги или продукта разложения по мнению авторов работ [90, 100] оказывает влияние на чувствительность, скорость горения, полноту горения и даже прессуемость ПХА.

На характеристики процесса разложения ПХА можно влиять добавлением катализаторов, в качестве которых могут выступать наноразмерные порошки металлов, такие как Cu, Ni и Al [101]. Показано что эти добавки способны снизить температуру разложения на 130 °С, 113 °С, 52 °С соответственно. Помимо этого, выход энергии реакции увеличился для всех трех добавок в сравнении с чистым ПХА. Таким образом, Al выступает не только в роли горючего в смеси с ПХА, но и может оказывать каталитические свойства. Наиболее популярными каталитическими добавками являются оксиды металлов таких как Mn_2O_3 , CuO, Fe_2O_3 , MgO [102–104].

ПХА получил наибольшее распространение в составе твердых ракетных топлив. Обычно такие топлива состоят из трёх компонентов: ПХА 60–80 %, связующее (НТРВ, РВАН и др.) 10–15 % и алюминиевый порошок 15–20 % в качестве горючего [105]. Для достижения более высокой скорости горения в состав топлив добавляют модификаторы в виде оксидов металлов [106, 107].

ПХА принято считать маломощным взрывчатым веществом, чувствительным к механическому воздействию [90]. Эти недостатки не позволяют использовать его в качестве ВВ в чистом виде. Однако существуют исследования, оправдывающие использования добавки ПХА к различным ВВ для увеличения скорости детонации и снижения критического диаметра [108]. При этом снижение среднего размера частиц ПХА приводит к значительному изменению характеристик как для самого ПХА, так и для различных смесей, а именно снижению температуры разложения, снижению критического диаметра детонации, повышению скорости детонации [109–111]. Такое влияние размера частиц ПХА на его свойства необходимо учитывать при оценке безопасности работ с ультрадисперсным порошком ПХА, который показывает чувствительность к механическому воздействию и электростатике [112, 113].

А. Ф. Беляев [34] относит смеси ПХА с горючей добавкой к группе «неплавящихся» веществ, критический диаметр горения которых снижается с уменьшением плотности. Связано это с конвективной теплопередачей из зоны горения в непрореагировавшее вещество. В этой связи, снижение критического диаметра ультрадисперсного ПХА можно объяснить и с позиции плотности, поскольку такие порошки имеют значительно меньшую плотность в насыпном виде [108].

Как было показано выше, ПХА зачастую используется в различных составах вместе с порошком Al. Однако по причине обилия продуктов распада самого ПХА и зависимости путей реакции от внешних условий в литературе встречаются несколько вариантов стехиометрических соотношений компонентов. В ряде работ утверждается что стехиометрический состав должен иметь содержание Al порядка 20–30 % [5, 8, 10]. В общем случае основная реакция записывается как: $6\text{NH}_4\text{ClO}_4 + 10\text{Al} = 6\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O} + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{N}_2 + \Delta H$ (443,6 ккал/моль) [114].

В работах [11, 114] рассматривается содержание Al порядка 35–40 %, которое является избыточным по алюминию, однако, предполагается, что такое соотношение может привести к более высокой скорости горения и достижимой температуре.

Смесь ПХА с Al способна к детонации, при этом критический диаметр смеси ниже, чем у чистого ПХА (менее 10 мм и 40 мм соответственно) [5, 8]. Помимо этого, смесь ПХА с Al, как и с другими горючими, показывает увеличение критического диаметра при увеличении плотности [115], что характерно для вторичных ВВ. Значительное влияние на детонационные свойства и чувствительность таких составов оказывает дисперсность Al [9, 10]. В работе [5] рассматривалась смесь ПХА и Al близкой дисперсности (7–22 мкм ПХА и 7–9,4 мкм Al) и утверждается, что увеличение дисперсности ПХА или Al в их смеси приводит к снижению скорости детонации, однако более всего важен размер именно кристаллов ПХА, нежели частиц Al. В ряде работ [116–118] сообщается, что увеличение дисперсности Al приводит к увеличению скорости горения твердых ракетных топлив, в значительной мере это наблюдается при использовании

наноразмерных порошков Al. В работе А. Ф. Беляева [34] показано, что добавка к ПХА мелкодисперсного Al облегчает переход горения при возрастающем давлении во взрыв. При этом в условиях постоянного давления добавка Al повышает устойчивость горения смеси по сравнению с чистым ПХА. В это же время, уменьшение среднего размера частиц Al приводит к более легкому переходу горения смеси во взрыв.

Относительно новой тенденцией к улучшению детонационных свойств алюминизированного ПХА является механоактивация [8, 10]. Суть процесса заключается в механической обработке смеси, например, в планетарной мельнице. В процессе такой обработки происходит измельчение, перемешивание, частичная диффузия и создание дефектов в кристаллической решетке компонентов.

1.4. Лазерное зажигание смеси ПХА/Al

Стоит сказать, что исследования, посвященные зажиганию двухкомпонентной смеси ПХА/Al лазерным излучением в научной литературе представлены в недостаточном объеме. Наибольшее число работ опубликовано В. В. Медведевым и В. П. Ципилевым [19–23].

В указанных работах проводились испытания воздействием излучением Nd-лазера на длине волны 1,06 мкм. За меру чувствительности к ЛИ принималась плотность энергии излучения, соответствующая 50 % вероятности инициирования. Смесь ПХА/Al облучалась как в насыпном виде, так и в прессованном. Было замечено, что с повышением давления прессования поверхность образца приобретает все более выраженный зеркальный блеск, что подтверждается измерением коэффициента отражения. Также, с давлением прессования увеличиваются пороги зажигания. Авторы склонны считать, что увеличение отражения является причиной повышения порогов лазерного зажигания.

В процессе горения смесь ПХА/Al образует газообразные продукты, что должно по аналогии с вторичными ВВ повлечь за собой затрудненное инициирование с открытой поверхности, однако проведенные авторами испытания показывают, что зажигание открыто на воздухе достигается при значительно более

низких пороговых плотностях энергии в диапазоне длительности импульсов воздействия от 80 мкс до 4 мс, чем в случае зажигания с закрытой поверхности пластиной из полиметилметакрилата (ПММА). И лишь только при длительности лазерного импульса 30 нс закрытие поверхности приводит к снижению пороговой плотности энергии. И хотя авторы делают ряд предположения о причинах такого поведения, но убедительных доводов в пользу какого-либо из них не приводят.

В работе [21] авторы исследуют размерный эффект – зависимость пороговой энергии и плотности энергии зажигания от размера лазерного пучка. В работе установлен выраженный размерный эффект смеси ПХА/НП Al. Из сравнения размерного эффекта смеси ПХА/НП Al и монокристаллов азида свинца сделан вывод о большей чувствительности смеси ПХА/НП Al при диаметре пучка менее 1 мм, что на первый взгляд не очевидно, ведь азид свинца – чувствительное инициирующее ВВ. Авторы предполагают что причиной может служить световое рассеяние в образцах ПХА/НП Al, приводящее к повышению освещенности в объеме и дополнительному разогреву.

В целом, работы показывают, что методики, разработанные для изучения механизмов лазерного воздействия на инициирующие и вторичные ВВ могут быть успешно применены и к пиротехническим смесям по типу ПХА/Al. Однако, результаты рассмотренных выше работ являются грубыми оценками, содержат непроверенные гипотезы, опираются на довольно ограниченный набор экспериментальных исследований и требуют дальнейшего уточнения и доработок.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАЖИГАНИЯ СМЕСЕЙ ПХА/АІ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

2.1. Методические подходы

В основу методических подходов заложено измерение энергетических порогов и кинетических характеристик зажигания. Энергетические пороги зажигания являются ключевым параметром в понимании природы и механизмов лазерного зажигания. Кинетические характеристики (момент возникновения свечения поверхности при лазерном воздействии, задержка зажигания и интенсивность, длительность свечения на фронте волны горения) также несут информацию о механизме зажигания. Как было показано в главе 1, лазерное зажигание ЭМ имеет вероятностный характер. Иными словами, не существует такой энергии воздействующего импульса, которая гарантированно приводила бы к зажиганию вещества, равно, как и к отказу. И даже при значительных уровнях энергии воздействия наблюдаются отказы, хоть и частота реализации такого события сравнительно не велика. На практике наблюдается что увеличение плотности энергии ЛИ на поверхности образцов ЭМ обычно приводит к увеличению вероятности реализации зажигания. Поэтому характеризовать ЭМ по признаку минимальной или максимальной плотности энергии для достижения зажигания не имеет смысла. Отсюда следует, что характеризовать зажигание ЭМ по отношению к величине энергии ЛИ стоит с позиции оценки вероятности реализации зажигания.

Воздействуя лазерным излучением фиксированной плотности энергии H_i на N_i одинаково подготовленных образцов ЭМ, будет фиксироваться зажигание N_+ образцов и отказ N_- образцов. Зажигание образцов принимается за целевую реализацию, поэтому вероятность P оценивается как отношение N_+/N_i . После проведения серии испытаний для различных значений H_i строится зависимость $P(H_i)$, как показано на рис. 2.1. Эту зависимость принято называть кривой частоты. При общем количестве испытаний $N \rightarrow \infty$ становится очевидно, что указанная

зависимость не пересекает уровень вероятности равного нулю и единице, а лишь стремится к этим значениям. Таким образом, в таких зависимостях для любых ЭМ существует одна характерная точка, на которой производная максимальна. Эта точка соответствует уровню вероятности $P = 0,5$. В данной точке любому малому приращению уровня лазерного воздействия соответствует максимальное изменение вероятности инициирования. Таким образом плотность энергии $H_{0,5}$ принимается за критерий чувствительности ЭМ к лазерному воздействию. Далее будем называть величину $H_{0,5}$ порогом зажигания.

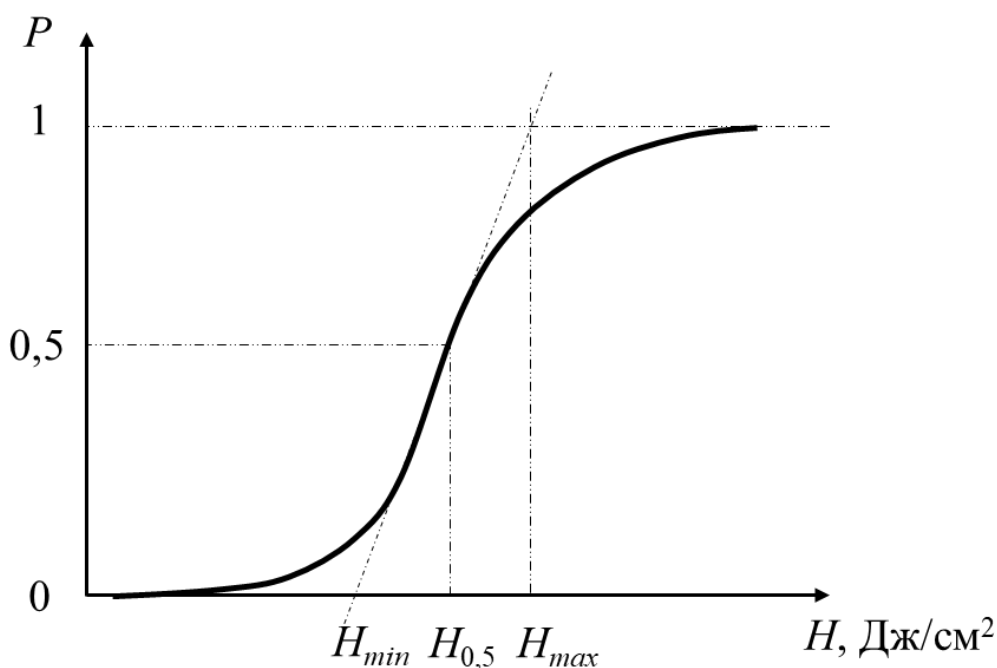


Рисунок 2.1 – Иллюстрация к методу определения порогового значения плотности ЛИ и области вероятностного зажигания при числе испытаний, стремящемся к бесконечности

Стоит отметить, что общепринятое использование погрешности в определении величины энергии не применимо к пороговому значению $H_{0,5}$ потому как на границах интервала ΔH поведение ЭМ кардинально различается с точки зрения вероятности зажигания. Более того, построение зависимости $P(H_i)$ уже подразумевает статистическую обработку для всех точек зависимости. Для того, чтобы выразить меру неопределенности в вероятности зажигания, было принято решение выделить интервал (H_{min}, H_{max}) , где границы интервала соответствуют

точкам пересечения касательной к точке $(H_{0,5}; 0,5)$ с уровнями вероятности P равной 0 и 1. При таком подходе интервал (H_{min}, H_{max}) условно принимается в качестве области вероятностного зажигания образца, а половина данного интервала используется вместо доверительного, который в нашем случае теряет физический смысл. Таким образом, для каждого установленного набора условий эксперимента строится вероятностная кривая, по которой определяется энергетический порог зажигания $H_{0,5}$ и область вероятностного зажигания (H_{min}, H_{max}) .

На практике определение порога зажигания связано с ограниченным числом испытаний. К тому же, регистрируемая энергия ЛИ имеет определенный естественный разброс от импульса к импульсу и измерение энергии происходит с некоторой погрешностью. Таким образом, для каждого испытания будет фиксироваться значение плотности энергии $H_i \pm \Delta H$. Для подсчета вероятности зажигания необходимо выделить интервал плотности энергии и подсчитать сколько испытаний попадает в этот интервал и сколько из них приводят к зажиганию. Очевидно, что ширина интервала должна выбираться много больше, чем величина погрешности ΔH . Кроме того, в каждом интервале должно содержаться 25–30 испытаний для обеспечения необходимой статистики. По итогам расчета строится эмпирическая функция распределения (рис. 2.2), на основании которой строится вероятностная кривая.

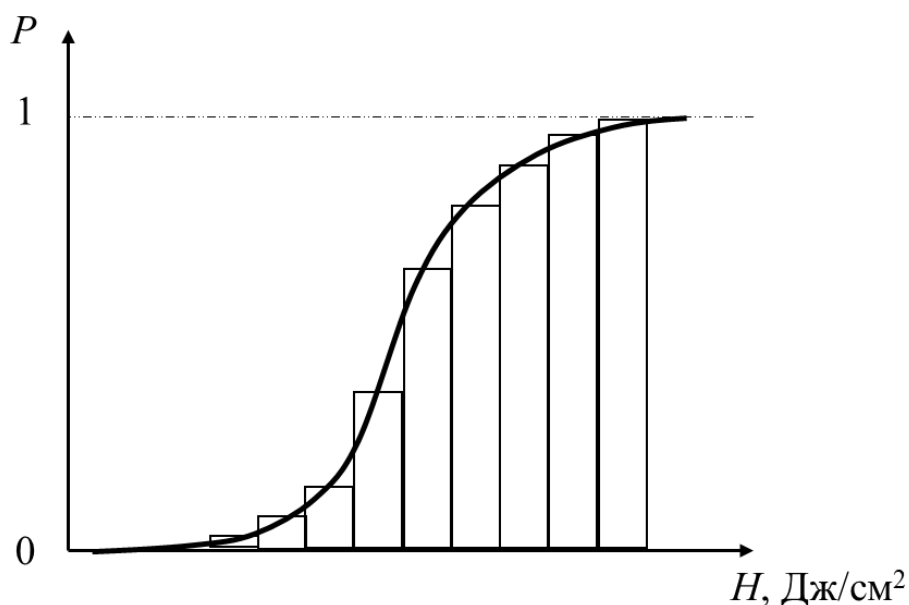


Рисунок 2.2 – Построение вероятностной кривой по эмпирической функции распределения

Пороги зажигания напрямую связаны с оптическими, теплофизическими и термокинетическими характеристиками образцов. Оптика исследуемых смесевых составов имеет характерные особенности, поскольку составы представляют собой прессованные (или насыпные) порошки с плотной упаковкой. Они являются диффузно рассеивающими средами и характеризуются показателем поглощения μ , показателем рассеяния β и индикатрисой рассеяния элементарного рассеивающего объема χ . Все три перечисленных параметра трудно определимы, их нахождение представляет сложную экспериментально-теоретическую задачу, а для рассматриваемых в работе составов – ранее мало исследованную. Поэтому, для интерпретации данных о порогах зажигания необходимо привлекать дополнительные методы исследования, как изучение оптических характеристик, моделирование процесса распространения света. Кроме того, при импульсном нагреве пространственный профиль очага определяется не только распределением света по глубине образца, но и теплофизическими характеристиками смеси. Для определения температурного распределения и формы очага воздействия, способного к зажиганию объема смеси, необходимо численное моделирование

задачи нагрева с учетом значения теплофизических характеристик, которые для исследуемых составов неизвестны и требуют изучения.

2.2. Лазерное оборудование

Для проведения комплексного исследования свойств смесевых энергетических материалов была разработана установка, представленная на рис. 2.3. Основой установки является импульсный Nd-лазер. В качестве активной среды было выбрано атермальное силикатное лазерное стекло марки ГЛС-8, выполненное в форме цилиндрического стержня (длина 30 см, диаметр 1,5 см), который был установлен в корпус квантрона 8.

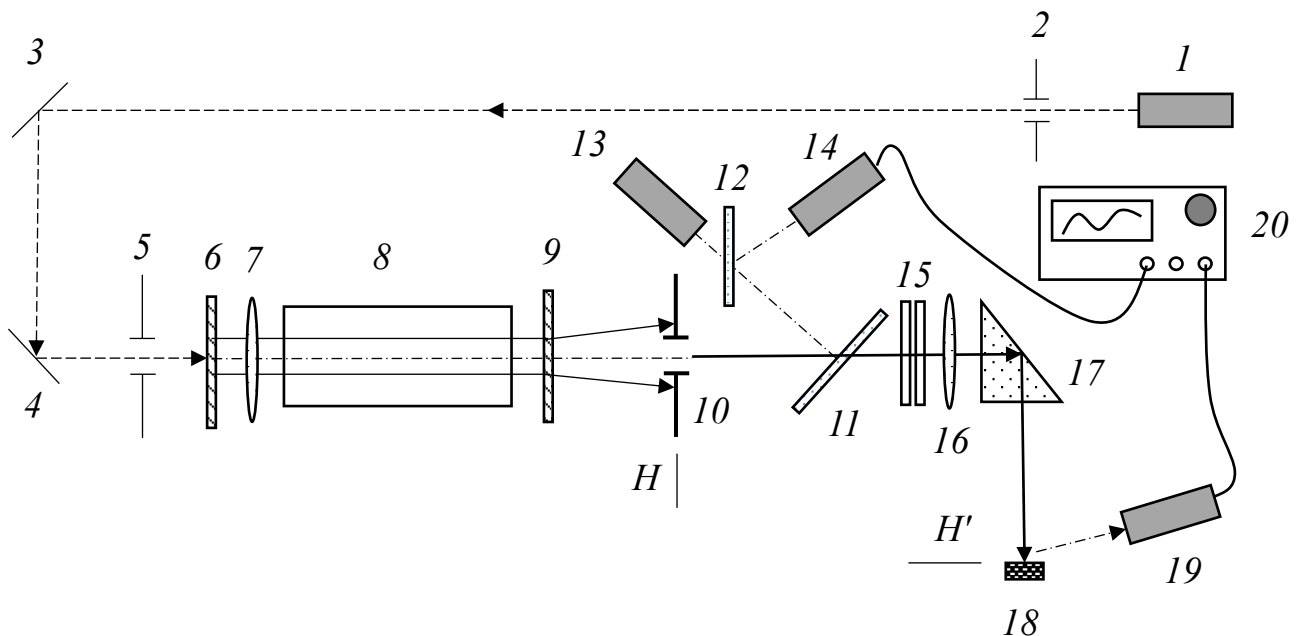


Рисунок 2.3 – Схема исследовательского лазерного стенда: 1 – полупроводниковый лазер; 2, 5, 10 – диафрагмы; 3, 4 – поворотные зеркала, 6 – заднее зеркало лазера; 7 – внутрирезонаторная линза; 8 – квантрон (стеклянный Nd стержень ГЛС-8, корпус с отражающим покрытием и лампы-вспышки); 9 – выходное зеркало; 11, 12 – светоделительные пластинки; 13 – измеритель энергии (ИКТ-1Н); 14 – фотоэлемент коаксиальный (ФК19КМ); 15 – ослабляющие фильтры; 16 – собирающая линза; 17 – поворотная призма; 18 – образец; 19 – фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) (Hamamatsu); 20 – осциллограф (Tektronix TDS 2024C); H и H' – сопряженные плоскости

Внутренняя стенка корпуса квантрона покрыта слоем отражающего материала на основе BaSO_4 . Также в корпус квантрона установлены две импульсные ксеноновые лампы марки ИФП–5000 с прямым телом свечения и энергией излучения $W_n = 5000$ Дж. Длительность импульса накачки может быть установлена до 10 мс и определяется разрядом накопительных ёмкостей с распределёнными параметрами (последовательность LC – цепочек, где L – индуктивность, C – ёмкость). Положительная обратная связь лазера создается за счет установки двух плоских зеркал: заднего 99,9 % отражения 6 и переднего – 50 % отражения 9. Оба зеркала просветлены с помощью нанесенных покрытий на рабочей длине волны лазера 1060 нм. Вогнуто-выпуклая линза с фокусным расстоянием 2000 мм 7 и заднее зеркало формируют резонатор плоско-сферической конфигурации (полуконфокальный резонатор). Принятые меры (две лампы-вспышки, диффузное облучение активного стержня, перемешивание поперечных мод в резонаторе и активной среде) необходимы для получения однородного пространственно-временного распределения формируемого лазерного пучка. Таким образом, на поверхность исследуемого объекта оказывается воздействие лазерным пучком высокого качества.

Положение всех элементов оптической схемы установки относительно оптической оси контролировалось с помощью подсвечивающего оптическую ось луча красного полупроводникового лазера 1. Большая часть всех оптических элементов установки выставлялась перпендикулярно рабочими плоскостями к оптической оси, что подтверждалось совмещением отраженной компоненты подсвечивающего красного лазерного луча с отверстием диафрагмы 2, формирующей подсвечивающий лазерный пучок. Подсвечивающий лазерный пучок заводился через заднее «глухое» зеркало 6 лазерной системы таким образом, что расстояние между полупроводниковым лазерным источником и ближайшим юстируемым элементом (задним зеркалом) составляет не менее 2,4 м. На таком расстоянии отклонение пятна отраженной компоненты от центра отверстия диафрагмы 2 в 1 см соответствует угловому отклонению заднего зеркала

в $4 \cdot 10^{-3}$ рад. Это обеспечивает высокую точность юстировки зеркал, увеличение энергии импульса излучения при фиксированном уровне накачки и, соответственно, незначительным термическим искажениям в излучаемом пучке. Очевидно, что для элементов, находящихся на большем расстоянии от полупроводникового лазерного источника, чувствительность к отклонению, а значит и точность юстировки, будет увеличиваться.

Создаваемое Nd-лазером излучение направляется на диафрагму 10, установленную для контроля диаметра лазерного пучка. Далее ЛИ попадает на светоделительную стеклянную пластинку 11, которая отклоняет часть излучения для контроля энергии и временных характеристик излучения.

Контроль кинетики каждого импульса ЛИ производится с помощью фотоэлемента коаксиального ФК19КМ 14, имеющего спектральную чувствительность в диапазоне 380–1100 нм. Абсолютная спектральная чувствительность на длине волны 1060 нм составляет 0,23 мА/Вт. Временная разрешающая способность при нагрузке 1 МОм порядка 20 мкс. На рис. 2.4 приведена типовая осциллограмма кинетики лазерного импульса. Как видно из этой зависимости, длительность лазерного импульса по полувысоте составляет порядка 0,8 мс. Пиковая структура импульса полностью соответствует представлениям о работе лазера в режиме свободной генерации. Падение сигнала на приемнике со временем связано с особенностями работы разрядного контура и качественно повторяет кинетику свечения ламп–вспышек.

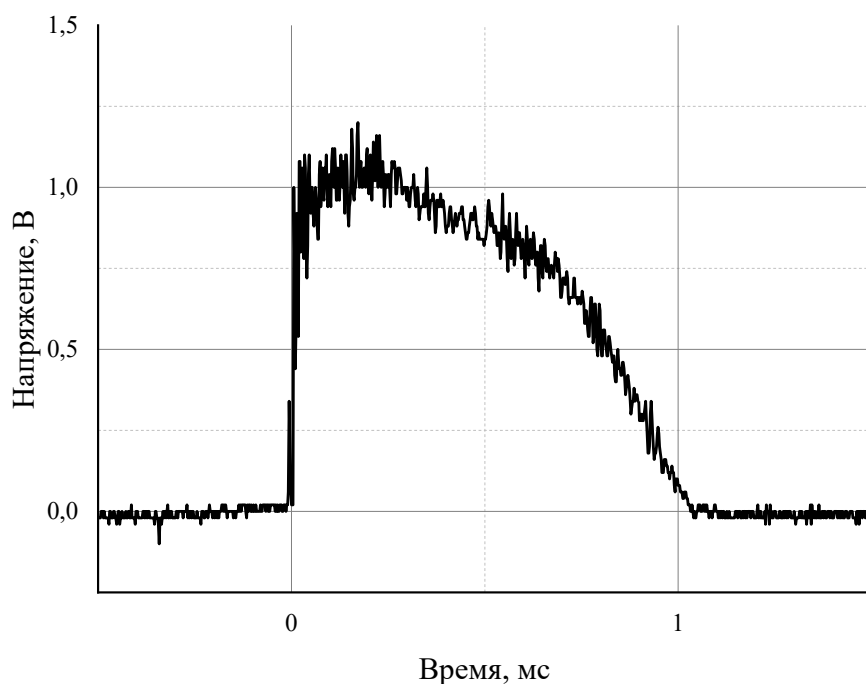


Рисунок 2.4 – Кинетика импульса излучения используемого в работе лазера

Контроль энергии лазерного импульса производится с помощью измерителя энергии калориметрического твердотельного ИКТ-1Н 13. Измерение энергии импульсов используемого в данной установке лазера возможно одновременно с облучением целевых образцов. Это достигается путем предварительной калибровки, суть которой заключается в установке измерителя энергии в двух положениях: 13 (постоянное положение) и 18 (на месте установки образца). Проводится ряд измерений энергии импульсов ЛИ с целью расчета коэффициента отношения энергии основного пучка (на измерителе в положении 18) и отраженного (на измерителе в положении 13). Этот коэффициент используется непосредственно в работе для определения энергии импульса на поверхности образца, путем умножения на полученное значение энергии с измерителя из положения 13. Разброс показаний измерителя энергии подобным методом в рабочем диапазоне составляет 4,2 %, что менее заявленной предельное допустимой основной погрешности ИКТ-1Н, составляющей 10 %.

Изменение выходной энергии ЛИ достигается путем установки на оптической оси световых фильтров 15 и изменением напряжения накачки ламп вспышек в некотором линейном диапазоне зависимости энергии излучения от

напряжения накачки. Поворотная призма *17* служит для удобства установки исследуемых образцов *18* вертикально на подставке.

Кинетика свечения образцов во время и после воздействия лазерного импульса регистрируется с помощью высокочувствительный фотомодуль Н5773 – 04 фирмы «Hamamatsu» *19* с временным разрешением на нагрузке 50 Ом порядка 1 нс при анодной чувствительности около $3 \cdot 10^4$ А/Вт. Диапазон спектральной чувствительности фотомодуля находится в интервале от 115 до 700 нм. Излучение с образца попадает в приемное окно фотомодуля через оптическое волокно. Для предотвращения попадания рассеянного ЛИ на ФЭУ используются световые фильтры с ограничением пропускания излучения длиной волны более 1 мкм. Таким образом, установка позволяет реализовать синхронное измерение кинетики ЛИ и момента появления свечения в процессе разложения образца, т.е. измерять время индукционного периода. С этой целью сигналы фотодетекторов *14* и *19* подавались на осциллограф *20* TDS 2024C фирмы «Tektronix».

Формирование лазерного пучка необходимого размера в плоскости поверхности образца *18* происходит с помощью использования проекционного метода [119], суть которого заключается в проецировании изображения диафрагмы d_1 (рис. 2.5) на поверхность образца. При этом образец необходимо устанавливать в плоскости изображения диафрагмы так, что диафрагма и поверхность образца находятся в сопряженных плоскостях (H и H' рис. 2.3). В этом случае пучок на образце имеет то же распределение энергии по площади, что и на диафрагме *10* и имеет резкие контрастные границы. Кроме этого, с помощью проекционной схемы можно менять диаметр лазерного пятна на образце простым изменением размера d_1 диафрагмы *10*. Этот методический прием позволяет облучать образцы пучками высокого качества, получать достоверные экспериментальные результаты, корректно сопоставлять эксперименты с теоретическими оценками.

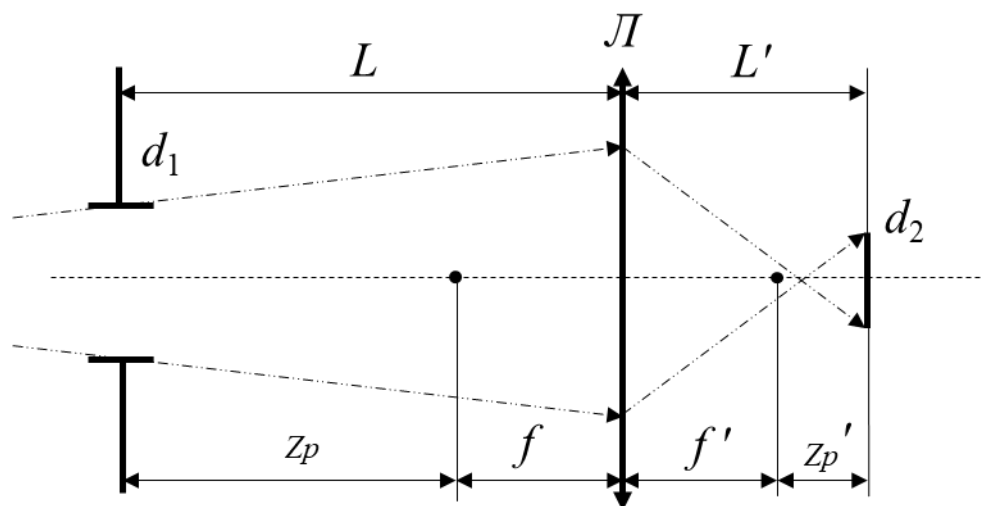


Рисунок 2.5 – Принцип построения изображения диафрагмы проекционным методом: d_2 – изображение на образце; f и f' – переднее и заднее фокусное расстояние; Z_p – расстояние от диафрагмы d_1 до переднего фокусного расстояния, Z_p' – расстояние от изображения d_2 до заднего фокуса; L – расстояние от диафрагмы до линзы и L' – от линзы до диафрагмы

Наглядно суть проекционного метода легко представить, записав выражение для поперечного увеличения системы:

$$\Gamma = \frac{d_2}{d_1} = \frac{Z_p' + f'}{Z_p + f} = \frac{L'}{L}, \quad (3)$$

$$d_2 = d_1 \cdot \Gamma, \quad (4)$$

Из формул 3–4 видно, что, изменяя расстояния Z_p' и Z_p , можно достичь необходимого увеличения и получить требуемый размер пятна на образце. Необходимое расстояние Z_p' от заднего фокуса линзы легко найти из решения уравнения тонкой линзы:

$$Z_p' = \frac{f^2}{Z_p}, \quad (5)$$

При этом, увеличивая фокусное расстояние линзы, возможно достижение «световой трубки» – области в плоскости изображения, в которой диаметр пучка изменяются незначительно. Это упрощает ведение эксперимента, поскольку изменение высоты прессованных образцов в несколько миллиметров не повлечет

за собой значительной разницы по плотности энергии лазерного пучка на поверхности образцов, что позволяет сохранять одинаковые условия эксперимента.

Система питания-накачки основана на емкостных накопителях (рис. 2.6). Блок питания подключен к сети 220 В. После повышающего трансформатора 3 и выпрямителя 4 напряжение подается на конденсаторные секции 8, которые отделены между собой соединительной шиной 9 и индуктивностью 10. Индуктивность позволяет создать задержку разряда конденсаторов при замыкании ключа 6. При необходимости в блоке питания предусмотрено отключение ненужных конденсаторных секций соединительной шиной 9, что позволяет регулировать длительность свечения ламп вспышек, а значит и длительность лазерного импульса в режиме свободной генерации в пределах от 0,8 до 10 мс.

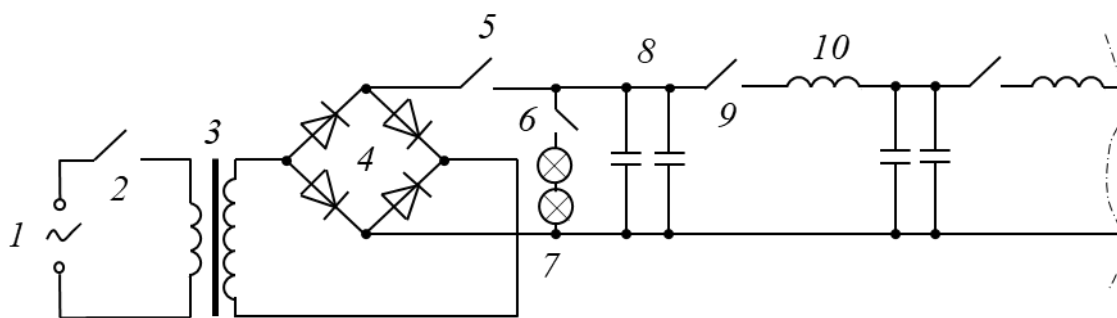


Рисунок 2.6 – Схема блока питания лазера: 1 – электрическая сеть, 2 – ключ включения блока питания в электрическую сеть, 3 – повышающий трансформатор, 4 – диодный выпрямитель, 5 – ключ включения заряда конденсаторов, 6 – ключ поджига ламп-вспышек, 7 – лампы-вспышки, 8 – конденсаторная секция, 9 – соединитель секций конденсаторов, 10 – катушка индуктивности

2.3. Подготовка образцов

Для проведения ряда экспериментальных исследований по зажиганию составов ПХА/Al было принято решение использовать соотношение компонентов смесей 60:40 массовых частей ПХА и алюминия соответственно.

ПХА категории ХЧ производства ЗАО «ВЕКТОР» (г. Санкт-Петербург) измельчался в агатовой ступке и просеивался через латунное сито диаметром ячейки 80 и 40 мкм (далее ПХА80 и ПХА40 соответственно).

Алюминий использовался в виде порошков различных марок: АСД-4, АСД-8, АСД-10 и наноразмерный порошок алюминия (НП А1), полученный электровзрывным методом. Выбранные порошки алюминия отличались в первую очередь распределением частиц по размеру. Для упрощения дальше указывается характерный размер, соответствующий расположению максимума на кривой распределения частиц по размерам.

Наноразмерный порошок А1 получен в НПЛ «Чистая вода» ТПУ методом электрического взрыва алюминиевой проволоки [120] при следующих условиях: суммарная емкость конденсаторов – 3,6 мкФ; напряжение заряда – 28 кВ; диаметр взрываемого проводника – 0,35 мм; длина взрываемого проводника – 75 мм; энергия, вводимая в проводник – 66 Дж/мм³. Порошок имеет следующие характеристики: площадь удельной поверхности – 14000 см²/г, среднеповерхностный диаметр частиц – 150 нм (рис. 2.7–2.8), содержание металла – 87 %.

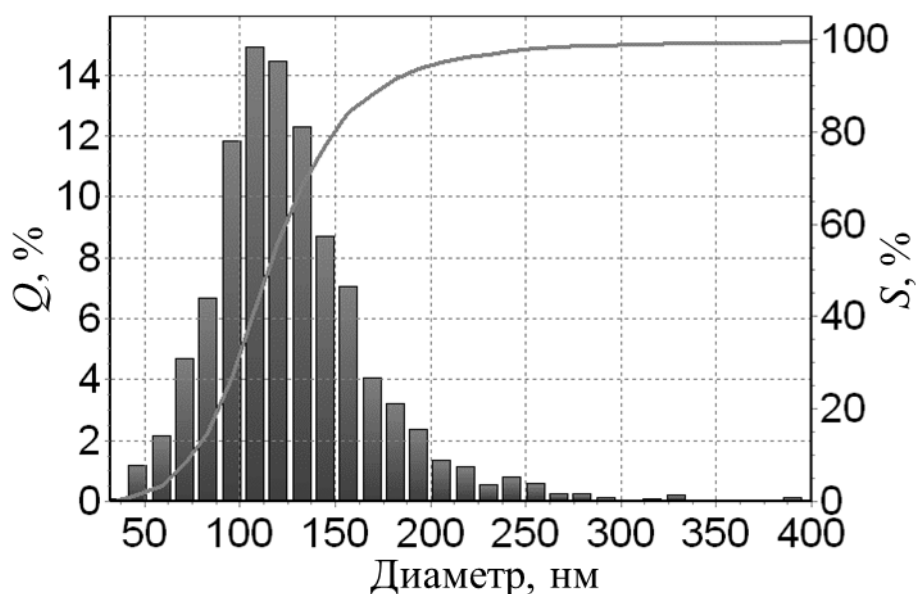


Рисунок 2.7 – Распределение частиц используемого в работе порошка НП А1

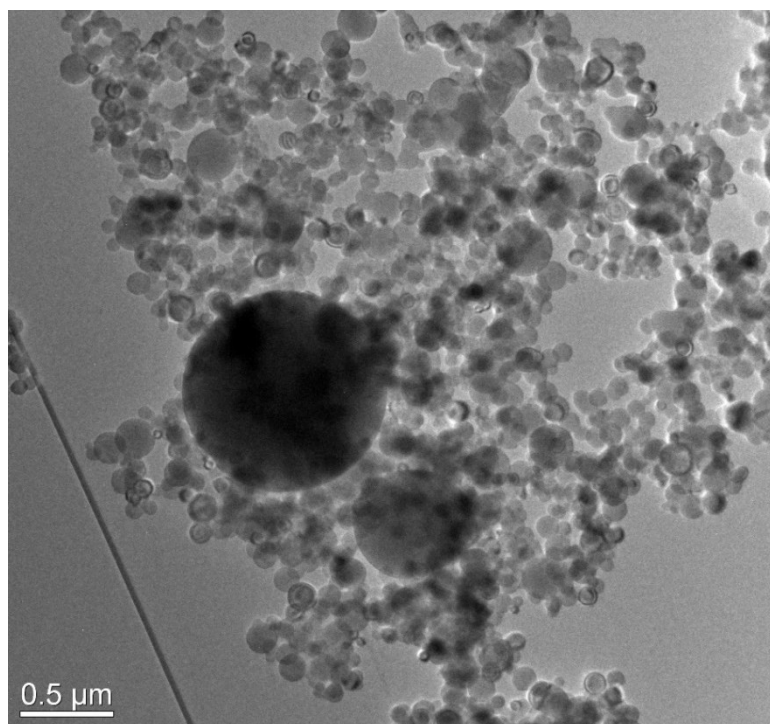


Рисунок 2.8 – SEM-фотография используемого в работе порошка НП Al

Полученные смеси использовались в прессованном виде. Прессование проводилось с помощью ручного гидравлического пресса, в который устанавливалась пресс-форма со смесью.

Для выбора диапазона давлений, при которых определялась чувствительность образцов, проводилось измерение зависимости плотности смесей от давления прессования (рис. 2.9).

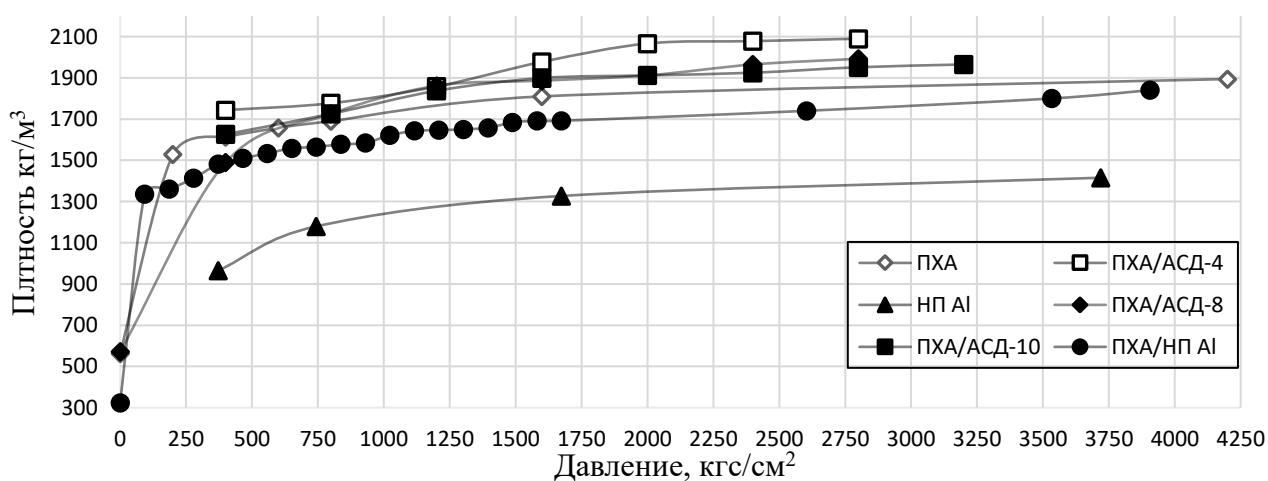


Рисунок 2.9 – Зависимость плотности образцов смесей ПХА/НП Al, ПХА/АСД-4, ПХА/АСД-8, ПХА/АСД-10, чистого ПХА и НП Al от давления прессования

Как видно из рис. 2.9, для зависимости плотности от давления прессования смеси ПХА/НП А1 после некоторого значения давления происходит медленный линейный рост плотности. При этом плотность на линейном участке имеет рост менее 100 кг/м^3 на каждые 500 кгс/см^2 давления, что составляет порядка 5–7 % в зависимости от участка давления. Принимая во внимание точность контроля давления порядка 50 кгс/см^2 , получим для идеального случая разброс по плотности порядка 1 %. Подобное справедливо для всех исследуемых составов. Из приведенных зависимостей также следует, что добавление алюминиевого порошка не значительно изменяет плотность образцов смесей.

2.4. Лазерное зажигание смесей ПХА/А1 с открытой облучаемой поверхностью в атмосфере воздуха

С целью выявления закономерностей чувствительности смеси ПХА/А1 к ЛИ были проведены серии экспериментов по лазерному зажиганию составов с четырьмя различными марками А1: АСД-4, АСД-8, АСД-10 и НП А1 в соотношении массовых частей 60:40 соответственно. Порошок ПХА для этой серии экспериментов просеивался через сито размером ячейки 80 мкм.

Излучение Nd-лазера (п. 2.2.) направлялось на поверхность прессовых образцов исследуемых смесей. Порошки смесей прессовались в таблетки диаметром 3 мм и высотой 3–4 мм. Таблетки из спрессованной смеси под давлением прессования порядка 800 кгс/см^2 оказались достаточно прочными для их перемещения и установки на предметный столик под лазерный луч, в то время как спрессованные при меньшем давлении таблетки получались хрупкими, и работа с ними была затруднена. В добавок к этому, давление порядка 800 кгс/см^2 позволяет достигать плотности образцов, соответствующей линейному участку кривой, представленной на рис. 2.9. Размер пятна на поверхности образца составлял 2 мм, что позволяло избежать влияния различных неоднородностей по краям таблетки на чувствительность к ЛИ. Испытания проводились при нормальных условиях на воздухе. Зажиганием было принято считать

воспламенение с последующим сгоранием как минимум половины объема образца. Пороги зажигания определялись по методике, описанной в п. 2.1.

По результатам испытаний выяснилось, что образцы составов, содержащие алюминий марки АСД, показали неспособность зажигаться даже при повышении плотности энергии ЛИ вплоть до 40 Дж/см^2 и только состав ПХА/НП А1 зажигался с пороговой плотностью энергии равной $0,8 \text{ Дж/см}^2$. С увеличением плотности энергии ЛИ на поверхности образцов в случае отказа наблюдались следующие явления: осветление поверхности, повреждение с образованием мелких точек, абляция вещества с образованием каверны (рис. 2.10). Именно последнее наблюдалось при достаточно высоких плотностях энергий ЛИ на поверхности образцов с алюминием марки АСД. При этом образовывалось яркое пламя, выходящее из зоны облучения, однако дальнейшее горение не наблюдалось. Вышеуказанное поведение свидетельствует о тепловом характере взаимодействия составов с ЛИ.

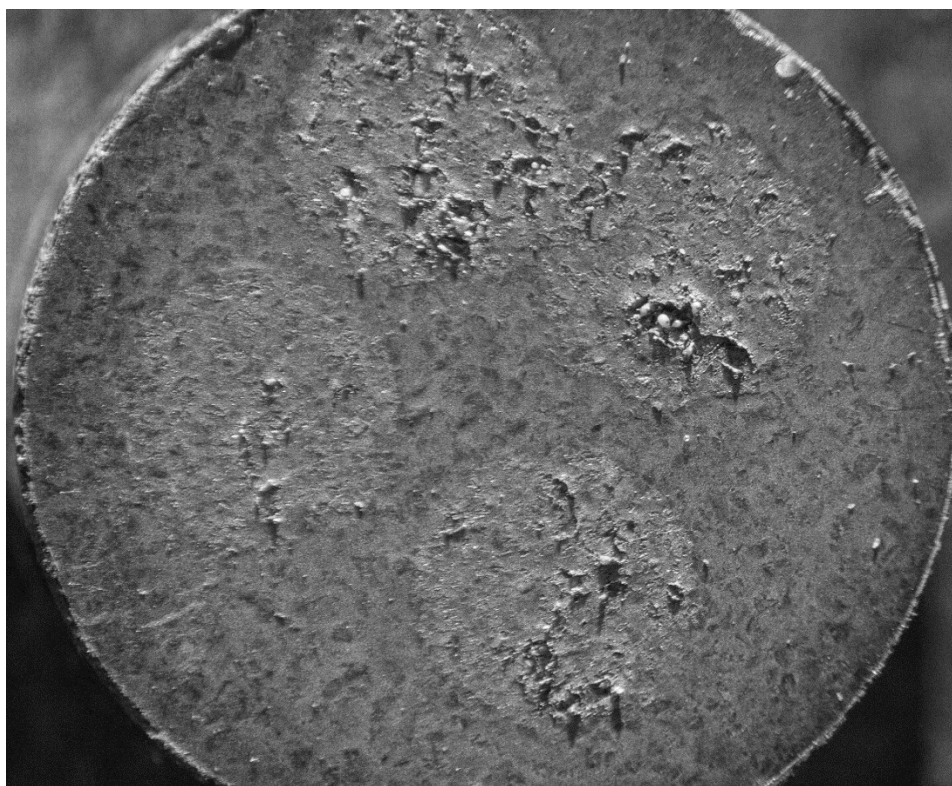


Рисунок 2.10 – Фотография поверхности прессованного образца состава ПХА/НП А1 после воздействия четырьмя импульсами ЛИ с возрастающей плотностью энергии (от крайнего левого пятна против часовой стрелки)

Схожее поведение наблюдается при инициировании вторичных ВВ в области прозрачности [68] и у азида свинца и серебра лазерным излучением в области собственного поглощения [43]. В обоих случаях предполагается, что разогретые за время лазерного воздействия продукты разложения отделяются от остальной «холодной» части и тем самым препятствуют распространению тепла и созданию критических условий для зажигания. Чтобы это предотвратить было решено использовать отработанную на вторичных (газифицирующихся) ВВ методику сдерживания газовых продуктов реакции во время зажигания [121–123].

2.5. Лазерное зажигание смесей ПХА/Al с закрытой прозрачным диэлектриком поверхности

В эксперименте использовался прозрачный для ЛИ [124] ПММА для сдерживания газовых продуктов из области облучения на образце. Для этого из ПММА специальным образом готовилась капсула, в которую запрессовывался состав. Зажигание производилось согласно схеме, представленной на рис. 2.11. Запрессовка в капсулу и последующие зажигания составов с открытой поверхности проводились в качестве контрольного эксперимента для подтверждения данных, представленных в предыдущем пункте.

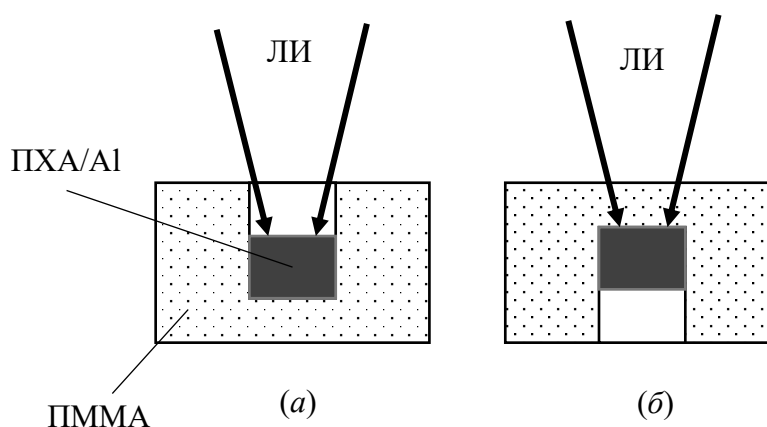


Рисунок 2.11 – Схема зажигания образцов в ПММА капсуле с (а) открытой и (б) закрытой поверхности

В условиях облучения с закрытой поверхности все составы зажигались. При этом зажигание образцов сопровождалось громким хлопком и разрушением капсулы. Значения порогов зажигания приведены ниже в таблице 2.1.

Задержка зажигания (интервал времени между передним фронтом сигнала лазерного импульса и передним фронтом сигнала импульса свечения с поверхности образца) не превышала длительности лазерного воздействия и уменьшалась с увеличением энергии ЛИ (рис. 2.12).

Таблица 2.1. Пороги зажигания смесей ПХА/АI с открытой и закрытой поверхности

Состав	Характерный размер частиц АI, мкм	Пороговая плотность энергии зажигания с закрытой поверхности, Дж/см ²	Пороговая плотность энергии зажигания с открытой поверхности, Дж/см ²
ПХА/АСД-4	10	16,9±0,9	не зажигается
ПХА/АСД-8	4	11,8±0,7	не зажигается
ПХА/АСД-10	2	8,3±0,2	не зажигается
ПХА/НП АI	0,15	2,10±0,07	0,80±0,05

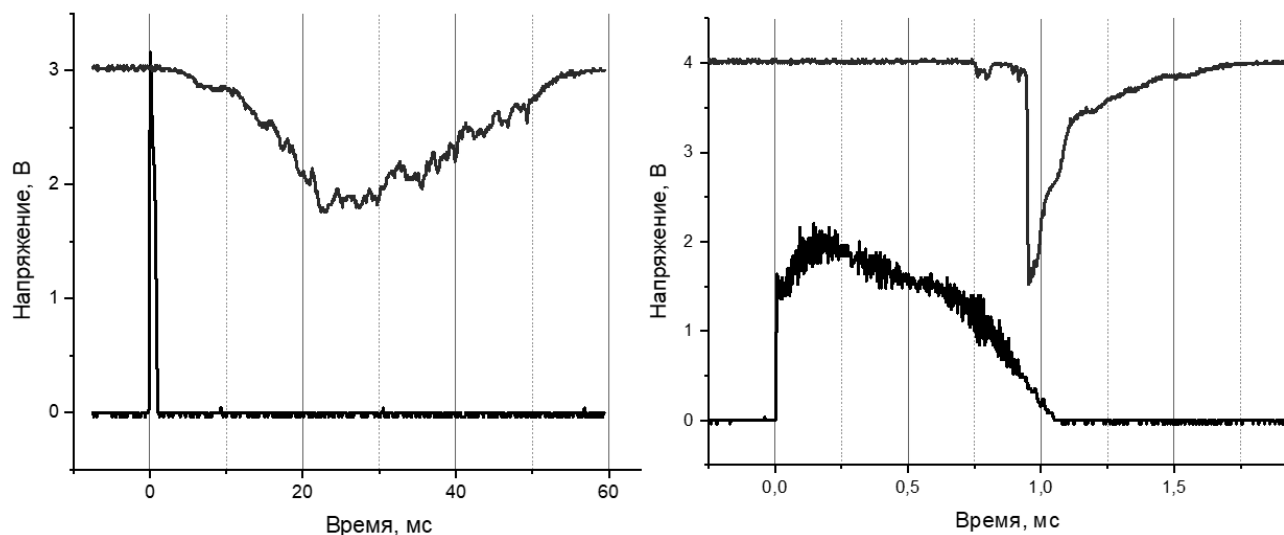


Рисунок 2.12 – Типовые осциллограммы зажигания состава ПХА/НП АI с открытой поверхности (слева) и с закрытой поверхности капсулой из ПММА (справа). Верхняя кривая соответствует свечению продуктов горения, нижняя – излучению лазера

Итак, по результатам проведенных экспериментов можно выделить следующие закономерности:

1. Для всех составов ПХА/АСД снижение порогов зажигания в случае закрытия поверхности;
2. Для состава ПХА/НП А1 наблюдается увеличение порогов зажигания в случае закрытия поверхности;
3. Уменьшение порогов зажигания закрытых составов при уменьшении размера частиц А1.

Первая закономерность вероятно связана с особенностью поведения смесей с АСД алюминием, а именно с образованием каверн в области облучения поверхности открытых образцов лазерным излучением в результате абляции вещества. Как было описано выше, с увеличением плотности энергии ЛИ составы лишь увеличивали объем уносимого абляцией вещества. Это явление наиболее схоже с газодинамической разгрузкой вторичных ВВ, подавление которой, при закрытии поверхности прозрачным диэлектриком, закономерно приводит к снижению порогов зажигания в силу удержания разогретого вещества, роста давления и температуры в области облучения [121, 125].

Вторая закономерность показывает, что состав ПХА/НП А1 имеет отличное от составов с АСД поведение. Абляционное удаление вещества смеси с поверхности образца наблюдается лишь при отказах, когда уровень воздействия близок к пороговой величине. Логично ожидать, что сдерживание даже небольшой абляции вещества должно понижать порог, однако закрытие поверхности образца капсулой ПММА напротив увеличивает порог зажигания. Для объяснение такого поведения требуются более глубоко исследовать отдельно поведение состава ПХА/НП А1.

Для объяснения третьей зависимости необходим анализ нагрева частиц А1 и матрицы в целом за время действия ЛИ. Для этого ограничимся грубой оценкой температуры нагрева в двух крайних случаях.

В первом из них можно гипотетически предположить о существовании микро-областей, где существуют изолированные друг от друга кристалликами

ПХА частицы Al, т.е. нагрев частицы происходит без учета влияния соседних. В такой ситуации тепловой очаг возникает в матрице ПХА в окрестности Al-частиц, даже при очень высокой концентрации частиц Al, что имеет место в составах ПХА/АСД-10 и ПХА/НП Al. Приближенную оценку средней температуры очага нагрева ΔT на момент окончания лазерного воздействия можно получить из выражения:

$$\Delta T = \frac{3F(\rho_0)H_{TR}}{4c\rho R_0} \cdot k(R_0, \lambda_0) \cdot \frac{R_0^3}{(R_0 + \sqrt{\alpha\tau})^3}, \quad (6)$$

где $F(\rho_0)$ – безразмерный коэффициент, связывающий освещенность поверхности образца, задаваемую лазерным пучком, с освещенностью в объеме; ρ_0 – коэффициент диффузного отражения образца; $k(R_0, \lambda_0) = \frac{\sigma(R_0, \lambda_0)}{\pi R_0^2}$ – относительное сечение поглощения на длине волны ЛИ λ_0 , c – удельная теплоемкость, ρ – плотность ПХА, H_{TR} – пороговая плотность энергии. Коэффициент ρ_0 составляет около 0,3 [20], примем коэффициент связи $F(\rho_0) = 1$, а по данным [126] для алюминиевых частиц рассматриваемого нами диапазона размеров $2R_0$ относительное сечение поглощения $k(R_0, \lambda_0) \approx 0,1$, α – коэффициент температуропроводности для ПХА. Согласно [84] α составляет $2,1 \cdot 10^{-3}$ см²/с.

Результаты оценок ΔT для различных смесей приведены в таблице 2.2, откуда видно, что максимальный разогрев очага при пороговых уровнях лазерного воздействия происходит в окрестности частиц алюминия размером $2R_0 = 10$ мкм (состав ПХА/АСД-4). При этом размер теплового очага $2R = 2R_0 + 2\sqrt{\alpha\tau}$, что составляет порядка 50 мкм. С уменьшением $2R_0$ температура нагрева уменьшается, как и запас тепла W ($W = F \cdot H_{TR} \cdot k(R_0, \lambda_0) \cdot \pi \cdot R_0^2$). Так при $2R_0 = 10$ мкм запас тепла составляет около $4 \cdot 10^{-6}$ Дж, а при $2R_0 = 0,15$ мкм ($2R \sim 10$ мкм) – $3 \cdot 10^{-10}$ Дж, т.е. меньше на 4 порядка.

Возникает парадоксальная ситуация, в которой тепловые очаги с малым запасом тепла являются более реакционноспособными, в сравнении с очагами, обладающими намного большим запасом тепла. Это противоречит основным положениям тепловой очаговой теории зажигания и здравому смыслу. Таким

образом результаты эксперимента не могут быть интерпретированы с позиции тепловой микроочаговой теории зажигания. Отсюда следует вывод о том, что зажигание из одиночного микроочага, возникающего в окрестности отдельной частицы Al в данных смесях невозможно.

Таблица 2.2. Разогрев отдельных частиц Al в матрице ПХА

Состав	Характерный размер $2R_0$ частиц Al, мкм	Порог зажигания с закрытой поверхности H_{TR} , Дж/см ²	Температура нагрева микроочага ΔT , °C	Запас тепла в микроочаге W , Дж
ПХА/АСД-4	10	$16,9 \pm 0,9$	190	$4 \cdot 10^{-6}$
ПХА/АСД-8	4	$11,8 \pm 0,7$	10	$5 \cdot 10^{-7}$
ПХА/АСД-10	2	$8,3 \pm 0,2$	2,5	$8 \cdot 10^{-8}$
ПХА/НП Al	0,15	$2,10 \pm 0,07$	$8 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-10}$

Второй крайний случай предполагает, что вне зависимости от структуры образцов (размер кристаллов ПХА, размер частиц Al) в результате лазерного воздействия происходит разогрев приповерхностного слоя толщиной $Z_l = \frac{1}{\mu} + \sqrt{\alpha \tau}$, где μ – показатель поглощения смеси. Сделаем приближенную оценку μ исходя из выражения для поглощения:

$$\mu = \pi R_0^2 \cdot k(R_0, \lambda_0) \cdot C, \quad (7)$$

где C – концентрация частиц Al ($C = \frac{\eta \cdot \rho_c}{M_q(1-\eta)}$; η – массовая доля частиц Al; ρ_c – плотность смеси; M_q – масса частицы). Показатели μ , рассчитанные по (7) для различных составов, приведены в таблице 2.3. Температуру нагрева слоя можно оценить из соотношения:

$$\Delta T = \frac{A \cdot H_{TR}}{Z_l c \rho}, \quad (8)$$

где $A = (1 - \rho_F)$ – коэффициент поглощения, взятый с учетом френелевского отражения. Значения средней температуры нагретого слоя, рассчитанные по (8), приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Данные по зажиганию слоя ПХА/Al

Состав	Характерный размер частиц Al $2R_0$, мкм	Концентрация частиц Al, см ⁻³	Показатель поглощения слоя μ , см ⁻¹	Толщина прогретого слоя Z_l , см	Температура нагрева слоя ΔT_l , °C
ПХА/АСД-4	10	$1 \cdot 10^9$	74	$1 \cdot 10^{-2}$	845
ПХА/АСД-8	4	$5 \cdot 10^9$	185	$6 \cdot 10^{-3}$	983
ПХА/АСД-10	2	$1,5 \cdot 10^{10}$	370	$4 \cdot 10^{-3}$	1037
ПХА/НП Al	0,15	$3 \cdot 10^{13}$	3700	$1 \cdot 10^{-3}$	1650

Из данных таблицы 2.3 видно, что с уменьшением размера частиц алюминия температура приповерхностного слоя растет вместе с уменьшением толщины слоя Z_l . Тем не менее, реакционная способность теплового макроочага плоской конфигурации с температурой нагрева 1650 °C и толщиной около 10^{-3} см (состав ПХА/НП Al) значительно выше, чем у очага с температурой нагрева 845 °C и толщиной слоя около 10^{-2} см (состав ПХА/АСД-4). Эта ситуация соответствует классическим представлениям о тепловом очаговом зажигании, в частности критическому параметру Франка-Каменецкого, из которого следует что с уменьшением размера очага на порядок (в исследуемом диапазоне размеров) необходимо увеличить температуру на десятки градусов для достижения зажигания [32]. Таким образом, увеличение чувствительности составов с увеличением дисперсности частиц Al указывает на макроочаговую тепловую природу зажигания смесевых составов ПХА/Al. Согласно этим представлениям, зажигание составов происходит из теплового очага, ограниченного размером лазерного пучка, глубиной проникновения света в образец и длиной пробега теплового фронта в глубь образца.

2.6. Зажигание смесей ПХА/Al различной дисперсности компонентов с закрытой прозрачным диэлектриком поверхности

Как было показано в п. 2.5, уменьшение размера частиц Al в смеси ПХА/Al приводит к снижению порогов лазерного зажигания. Уменьшение размеров кристаллов ПХА должно так же снижать пороги зажигания по двум причинам. Во-первых, более мелкие частицы обладают более развитой поверхностью, а

значит площадь контакта между компонентами гетерогенной системы тоже растет, что приводит к увеличению скорости химической реакции и снижению порога зажигания. Во-вторых, прозрачные кристаллические вещества увеличивают свои рассеивающие свойства при измельчении, а это приводит к увеличению пространственной освещенности в объеме образца под действием света [52].

Кроме того, при лазерном импульсном инициировании порошков тэна на длине волны 1064 нм установлено [53], что с увеличением дисперсности порошка порог инициирования значительно уменьшается. Это важно учитывать для лазерного зажигания смеси ПХА/Al, поскольку итогом вышеописанного стоит ожидать экспериментально наблюдаемое снижение порогов зажигания. В нашем случае, порошок ПХА представляет собой именно кристаллическую прозрачную среду или, иными словами, диффузно–рассеивающую среду, в объеме которой пространственная освещенность, а, следовательно, и нагрев среды увеличиваются с уменьшением дисперсности (см. главу 3).

Для проверки этого предположения были изготовлены составы с порошком ПХА, просеянным через сито с размером ячейки 40 мкм. Остальная часть подготовки образцов не изменилась. Результаты измерений представлены в таблице ниже.

Таблица 2.4. Пороги лазерного зажигания смесей ПХА/Al различной дисперсности

Состав	Характерный размер частиц Al, мкм	Порог зажигания (состав с ПХА80 мкм), Дж/см ²	Порог зажигания (состав с ПХА40 мкм), Дж/см ²
ПХА/АСД-4	10	16,9±0,9	8,3±0,2
ПХА/АСД-8	4	11,8±0,7	6,54±0,12
ПХА/АСД-10	2	8,3±0,2	6,52±0,07
ПХА/НП Al	0,15	2,10±0,07	2,12±0,05

Наблюдается снижение порогов зажигания при уменьшении размера кристаллов ПХА для составов с алюминием марок АСД. Однако для составов с НП Al значимого изменения не было обнаружено. Это вероятно связано с тем, что световой режим в составах с АСД принципиально отличается от светового режима

в ПХА/НП АІ, поскольку поглощающая способность частиц НП АІ на значительно выше, чем у частиц АСД. В этом случае увеличение рассеивающей составляющей за счет уменьшения размера кристаллов ПХА не приводит к сколько-нибудь значимому эффекту, т.к. поглощение преобладает над рассеянием. В это же время, переход от ПХА80 к ПХА40 в смесях с АСД значительно снижает пороги зажигания. Для более точного объяснения указанных зависимостей необходимо изучить оптические свойства как отдельных компонентов, так и самих смесей.

2.7. Зависимость чувствительности к лазерному излучению состава ПХА/НП АІ различной плотности

Описанные выше наблюдения поведения различных составов на основе ПХА и АІ подводят к выводу об особенном положении состава с НП АІ среди прочих. Показано, что этот состав является наиболее чувствительным к ЛИ и его чувствительность не зависит от дисперсности кристаллов ПХА, вместе с тем ПХА/НП АІ единственный из рассматриваемых составов, способен зажигаться без накрывающей поверхность пластины. Однако, выделяется еще одна особенность – состав под прикрытием зажигается сложнее, чем открытый (см. таблицу 2.1). Подход к эксперименту, в котором зажигаемые составы накрываются прозрачной для воздействующего излучения пластиной, был взят из опытов по зажиганию газифицирующихся ВВ [121–123, 125]. Такие ВВ образуют газовые продукты до начала основной стадии химической реакции разложения, которые уносят значительную долю энергии, требуемой для развития самоподдерживающейся реакции. Сдерживание этих продуктов прижатием прозрачного входного окна обычно снижает порог лазерного зажигания. Это полностью соответствует наблюдаемому поведению составов на основе ПХА и АІ всех приведенных марок АСД. И лишь ПХА/НП АІ не просто не подвержен очувствлению прижатием пластины, а напротив, имеет более высокий порог зажигания.

Для более подробного изучения аномального поведения состава ПХА80/НП АІ было проведено экспериментальное исследование зависимости

порогов зажигания смеси через открытую и закрытую капсулой ПММА поверхность при различной плотности.

С увеличением давления прессования выше $1,77 \cdot 10^8$ Н/м² (при плотности образцов выше 1500 кг/м³) поверхность образцов, контактирующая с поверхностью движущегося пуансона, приобретала «зеркальный» металлический блеск.

Зажигание образцов через открытую поверхность происходило практически бесшумно с выбросом ярко светящихся продуктов реакции на высоту более 15 см от поверхности образца. Зажигание образцов через закрытую поверхность сопровождалось громким хлопком и разрушением капсулы из ПММА.

Измеренные пороги зажигания состава через открытую и закрытую поверхность при различных плотностях приведены в таблице 2.5. Зависимости пороговой плотности энергии зажигания от плотности образцов приведены на рис. 2.13. Пропуски в таблице 2.5 допущены по причине уплотнения образцов с помощью ручной пресс формы с ограничителями по высоте, установленными из расчета требуемой высоты, а значит и плотности, образца.

Таблица 2.5. Параметры зажигания образцов ПХА/НП А1 различной плотности

ρ , кг/м ³	P , кгс/см ²	H_{50} , Дж/см ²	ΔH , Дж/см ²	τ_z , мс
Открытая поверхность				
320	0	0,79	0,06	4,0
550	—	0,81	0,12	4,1
780	—	0,92	0,13	5,3
1280	—	1,04	0,16	8,0
1580	754	1,5	0,2	10
1730	2320	3,0	0,3	40
1890	4250	5,2	0,4	60
Закрытая поверхность				
320	0	0,77	0,12	7,5
550	—	1,42	0,13	6
780	—	2,05	0,14	4,2
1010	—	2,5	0,2	3,1
1450	320	2,3	0,2	3,0
1780	2850	2,9	0,3	0,7
1890	4250	3,6	0,3	0,7

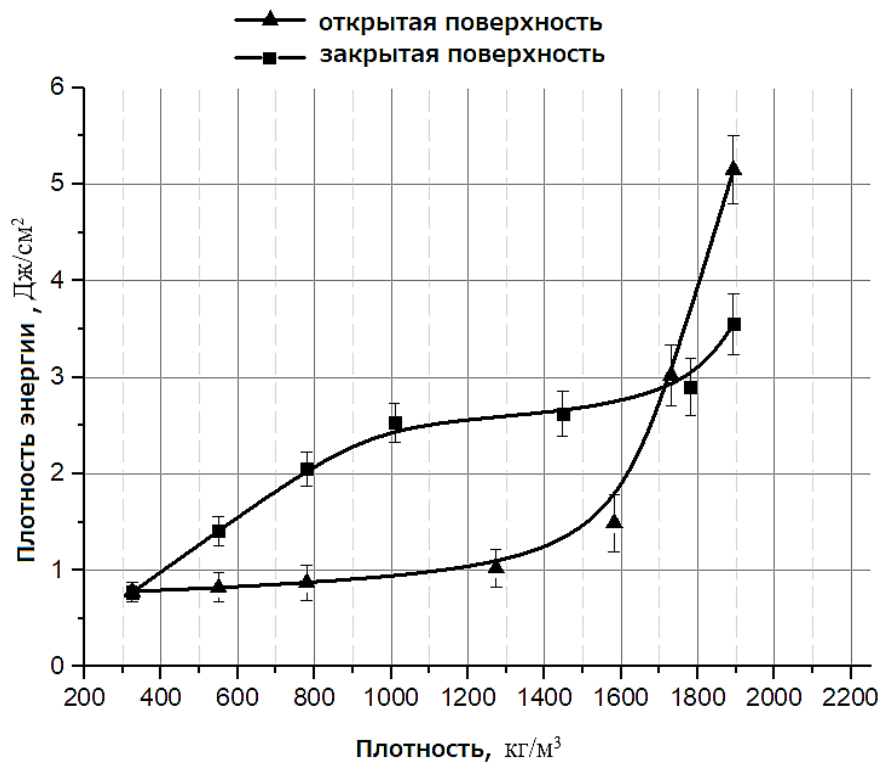


Рисунок 2.13 – Зависимости порогов зажигания прессованных смесей ПХА/НП А1 от плотности образцов при зажигании через открытую поверхность на воздухе и через закрытую поверхность капсулой ПММА

При обсуждении результатов необходимо исходить из того, что лазерное импульсное воздействие на исследуемый состав приводит к созданию в приповерхностном слое теплового очага, ограниченного размерами лазерного пучка ($d = 2$ мм), глубиной проникновения света h и толщиной прогретого слоя $\sqrt{\alpha\tau}$. Реакционная способность очага (способность к воспламенению) может определяться многими факторами, среди которых:

1. Газодинамическая разгрузка очага при разлете горячих продуктов через облучаемую поверхность и их проникновение в поры как внутри разогретого слоя, так и за его пределами;
2. Разгрузка (остывание) очага по механизму теплопроводности;
3. Поступление атмосферного кислорода и азота в зону горения посредством диффузии через облучаемую поверхность и из окружающих очаг пор;
4. Отток тепла в ПММА в случае закрытой поверхности.

В этой связи для сравнения порогов зажигания образцов через открытую и закрытую поверхность следует выделить 3 характерных области.

Первая область соответствует насыпной плотности (320 кг/м^3). Здесь толщина реагирующего слоя в силу низких значений коэффициента температуропроводности α определяется в основном глубиной проникновения излучения и предположительно составляет единицы микрометров (при $\mu \approx 10^3\text{--}10^4 \text{ см}^{-1}$). Значительных различий в значениях пороговых плотностей энергии зажигания через открытую и закрытую поверхность не наблюдается. В предположении влияния окружающей образец атмосферы [127] на пороги зажигания ПХА/НП А1 данный результат можно объяснить следующим образом: в случае открытой поверхности имеется свободный доступ атмосферного кислорода и азота в тонкую зону химической реакции, что способствует ее развитию. Закрытая поверхность препятствует доступу атмосферы в зону реакции, однако можно предположить, что при насыпной плотности данные порошки имеют в своих порах достаточное количество кислорода и азота для начала реакции. В целом условия для развития реакции в обоих случаях не существенно различаются, что подтверждается примерно одинаковыми порогами зажигания.

Вторая область характерна для диапазона плотностей $400\text{--}1700 \text{ кг/м}^3$. В этой области с повышением плотности уменьшается пористость, а, следовательно, и содержание азота и кислорода в объеме образца. В силу этого снижение пористости заметно сказывается на повышении порогов зажигания образцов. Дополнительным фактором повышения порогов зажигания образцов с закрытой поверхностью можно считать улучшение теплоотвода от зоны реакции в глубь образца и через границу контакта с ПММА. В целом пороги инициирования с закрытой поверхности значительно выше.

Отдельно стоит обратить внимание, что результаты лазерного зажигания в этой области плотностей противоречат результатам, полученным для вторичных ВВ. Так, для всех ВВ, которые при нагреве газифицируются, и основная химическая реакция разложения которых происходит в газовой фазе с открытой поверхности не инициируются даже при плотности энергии ЛИ вплоть до

120 Дж/см² [128], а при закрытой поверхности реализуется низкопороговое инициирование (~ 60 мДж/см² при $\lambda = 1064$ нм) [69]. Причиной такого поведения является газодинамическая разгрузка нагретого очага на стадии его создания и стадии химического разложения. Таким образом, при инициировании смеси ПХА/НП Al по всей видимости газодинамическая разгрузка практически отсутствует, т.е. при первичном разложении отсутствует газовая фаза. Отсюда можно предположить, что основная химическая реакция при лазерном инициировании смеси ПХА/НП Al в начальный момент зажигания происходит в конденсированной (жидкой) фазе при относительно низких температурах.

Третья – свыше 1700 кг/м³. В этой области для открытых образцов наблюдается образование зеркальной поверхности с металлическим блеском. В работе [23] проведено сравнение зависимостей коэффициента отражения и энергетических порогов зажигания от плотности образцов. Было выявлено, что эти зависимости качественно совпадают, т.е. с увеличением коэффициента отражения растет пороговая плотность энергии зажигания состава ПХА/НП Al. Появление отражения с закрытой поверхности с увеличением плотности образца визуально не наблюдается.

Кроме того, для обоих вариантов зажигания, с ростом плотности увеличивается теплоотвод в глубь образца из приповерхностного наиболее разогретого слоя, а также уменьшается компонент светорассеяния и увеличивается глубина проникновения света. Как следствие, уменьшается температура приповерхностного реакционного слоя и, следовательно, растёт пороговая плотность энергии.

Таким образом, в третьей области резкий рост порогов с увеличением плотности для открытых образцов возможно связан с увеличением тепловой разгрузки очага, увеличением отражения от поверхности образца и с ростом скорости газодинамической разгрузки за счет испарения отражающего слоя.

Возрастание порогов инициирования при зажигании образцов с закрытой поверхности связано с ростом коэффициента отражения, теплоотводом в глубь образца и в материал входного окна. Однако газодинамическая разгрузка

практически отсутствует, что способствует быстрому развитию реакции. Это подтверждается очень малыми задержками инициирования (см. таблицу 2.5).

2.8. Лазерное зажигание образцов смеси ПХА/НП Al с открытой поверхностью в атмосфере инертного газа

Проверка влияния атмосферных газов на чувствительность к ЛИ образцов смеси ПХА/НП Al выполнялась в камере, наполненной аргоном (рис. 2.14). В камеру с образцом непрерывно подавался аргон, вытесняющий воздух из камеры через отверстие в крышке. ЛИ направлялось на образец через то же отверстие в крышке камеры. Результаты испытания зажигания открытых образцов в камере с аргоном представлены на рис. 2.15.

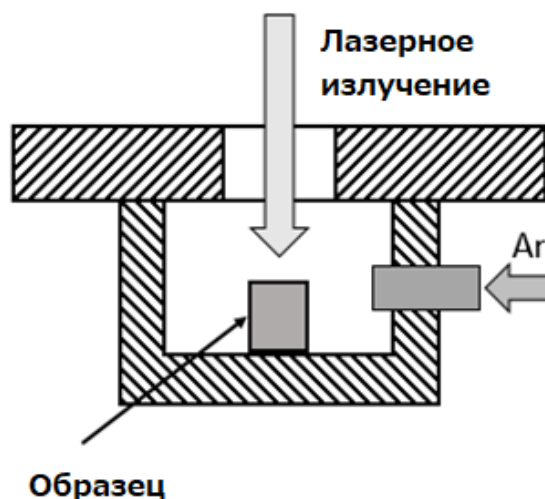


Рисунок 2.14 – Схема испытания лазерного зажигания открытых образцов в среде аргона

Из сравнения зависимостей порогов от плотности в атмосфере воздуха и аргона следует заключить, что значительных различий в чувствительности обнаружено не было. Отсюда следует вывод, что наличие контакта облучаемой зоны прессованных смесей с атмосферой воздуха никак не облегчает зажигание этих смесей. Таким образом, роль атмосферы в процессе лазерного зажигания образцов с открытой поверхностью незначительна.

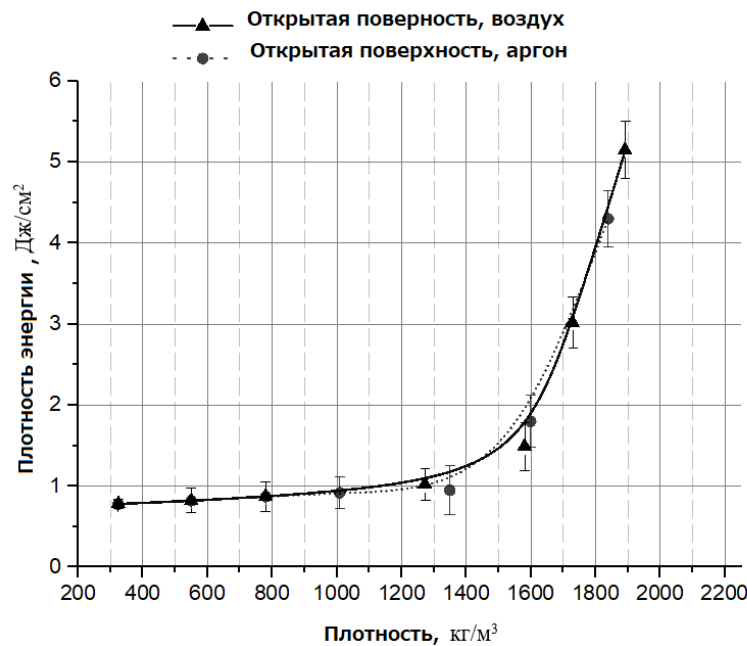


Рисунок 2.15 – Зависимости пороговой плотности энергии от плотности образцов (открытая поверхность) в воздухе (треугольный маркер, сплошная линия) и в аргоне (круглый маркер, пунктирная линия)

2.9. Зажигание образцов состава ПХА/НП Al серией импульсов

В п. 2.7. было выдвинуто предположение, что повышение порогов зажигания через открытую поверхность в диапазоне давлений свыше 1700 кг/м^3 обусловлено отражающими свойствами поверхности. Если принять во внимание размеры частиц, то легко представить, как должен выглядеть объем прессованной смеси: отдельные крупные частицы ПХА покрыты со всех сторон слоем наноразмерного Al. Это справедливо и для приповерхностной структуры, где частицы ПХА находятся на разной глубине от поверхности и всегда покрыты слоем Al переменной толщины. Если поверхностный слой будет уплотняться, то очевидно, будет снижаться проникновение света и происходить переход от взаимодействия излучения с пористым порошком Al к взаимодействию со сплошным металлом.

Стоит принять во внимание, что если представленную на рис. 2.13 зависимость порогов от плотности образцов выполнить от давления прессования, то кривая будет значительно растянута в правой части. Дело в том, что при уплотнении от 1500 кг/м^3 и выше, для повышения плотности на каждые 100 кг/м^3

требуется увеличивать прикладываемое давление практически в двое. Так, плотности 1500 кг/м^3 соответствует давление прессования 500 кгс/см^2 , $1600 \text{ кг/м}^3 - 1000 \text{ кгс/см}^2$, $1700 \text{ кг/м}^3 - 2000 \text{ кгс/см}^2$, $1800 \text{ кг/м}^3 - 4000 \text{ кгс/см}^2$. Другими словами, область плотности от 1500 кг/м^3 и выше соответствует резкому росту давления прессования. В работе [129] приводятся данные о пределах текучести и прочности листового проката алюминия. Для самого прочного сплава из приведенных марки АМг6М указывается предел текучести 130 МПа (1325 кгс/см^2) и предел прочности 280 МПа (2855 кгс/см^2). Конечно, наноразмерный порошок алюминия имеет ряд особенных физико-химических свойств и точно переносить данных о свойствах листа алюминия будет не верно. Следует отметить, что даже для особо прочной марки алюминия предельные значения давлений, при которых происходит деформация, находятся в диапазонах, соответствующих изменению физических свойств изучаемого НП А1 под действием давления. Вероятно, что алюминиевые частицы на поверхности образцов ПХА/НП А1 испытывают пластическую деформацию под действием давления, тем самым образуют более плотную, сплошную металлическую структуру. И если в объеме образца за счет деформации может происходить движение частиц относительно друг друга во время прессования, то поверхностный слой сдерживается пуансоном пресс-формы. Отсюда должно следовать уменьшение шероховатости, что и приводит к визуально наблюдаемой зеркальной поверхности. Помимо этого, при прессовании образцов давлением более 2000 кгс/см^2 иногда наблюдается частичное отслоение тонких слоев поверхности. Из этого можно предположить, что тонкий приповерхностный слой имеет особые свойства, за счет упорядоченности и деформации, и удаление этого слоя должно отразиться на порогах зажигания.

Для проверки этого предположения был проведен следующий опыт. Подготовленные образцы плотностью в диапазоне $1600-1900 \text{ кг/м}^3$ подвергались лазерному воздействию с теми же параметрами, что и для определения порогов зажигания, за исключением величины плотности энергии. Плотность энергии подбиралась такой, чтобы вероятность инициирования не превышала 20% . После

первого лазерного импульса образцы подвергались повторному облучению с той же энергией, что приводило практически всегда к зажиганию. При снижении плотности энергии зажигание происходило вероятно, по тому же принципу, что и для образцов в неповрежденном виде. На основании проведенных опытов были получены значения порогов для второго лазерного импульса. Результаты отображены на рис. 2.16.

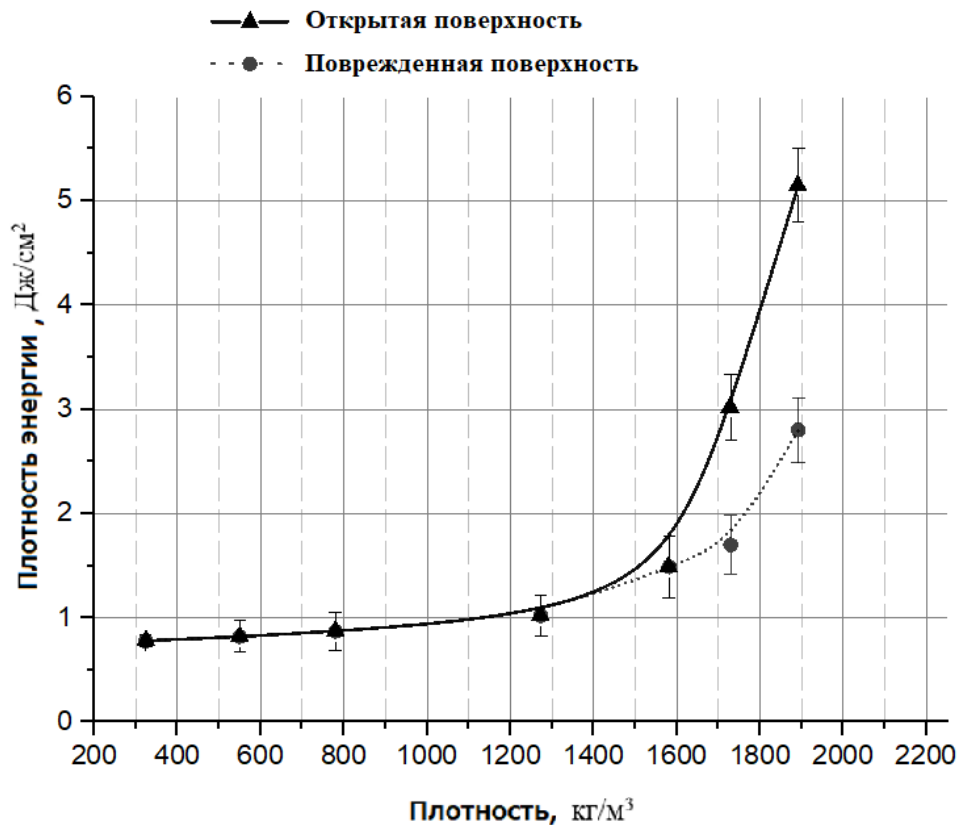


Рисунок 2.16 – Зависимости пороговой плотности энергии зажигания с открытой неповрежденной поверхности (треугольный маркер, сплошная линия) и зажигания вторым импульсом после повреждения (круглый маркер, пунктирная линия) от плотности образцов

Из рис. 2.16 видно, что после нарушения целостности поверхности происходит снижение порогов зажигания практически вдвое. И если принять, что после абляции оставшаяся масса образца изменилась лишь структурно в сторону меньшей упорядоченности, то следует вывод, что сформированная в ходе прессования отражающая поверхность снижает энерговклад ЛИ. В дополнении к

этому, при плоской поверхности глубина проникновения уменьшается, градиент температуры растёт, гладкий слой удаляется разгружая поверхность по температуре и давлению, порог увеличивается.

2.10. Основные выводы по второй главе

1. Зажигание прессованных образцов составов ПХА/АСД закрытых пластиной ПММА под действием ЛИ возможно по причине сдерживания газодинамической разгрузки.

2. Чувствительность к ЛИ составов ПХА/Al возрастает с уменьшением размеров частиц Al. В то же время, уменьшение размеров кристаллов ПХА приводит к увеличению чувствительности только составов с АСД.

4. Поведение составов с НП Al под действием ЛИ отличается от поведения составов с АСД.

5. Составы с НП Al в широком диапазоне плотности ($350\text{--}1700\text{ кг/м}^3$) имеют более высокие пороги лазерного зажигания с закрытой поверхности по сравнению с зажиганием с открытой поверхности. Предположительно причины этой разницы кроются в теплоотводе в накрывающую поверхность и преобладании конденсированной фазы реакции в момент инициирования.

6. Зажигание состава ПХА/НП Al на воздухе и в атмосфере аргона на всем исследуемом диапазоне плотности ($300\text{--}1900\text{ кг/м}^3$) происходит при практически одинаковых значениях пороговой плотности энергии.

7. Увеличение порогов зажигания с открытой поверхности образцов плотностью 1700 кг/м^3 и выше связано с образованием гладкой отражающей поверхности.

Таким образом, для более точного понимания причин поведения смеси ПХА/НП Al под действием ЛИ необходимо решить задачу разогрева, которая в свою очередь требует знания оптических характеристик всех компонент смеси. Поэтому в первую очередь стоит начать изучение именно оптических характеристик смеси.

ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕЙ ПХА/АІ

Зажигание исследуемых в работе составов лазерным излучением является по своей сути результатом преобразования энергии оптического излучения в тепло, способствующее развитию химических экзотермических превращений. Для понимания всех этапов такого преобразования необходимо разобраться с основными протекающими процессами в ходе облучения и некоторое время после него. Прежде всего следует описать способность материалов каким-либо образом взаимодействовать с ЛИ. Вариантов взаимодействия всего четыре: отражение, пропускание, поглощение и рассеяние. Стоит подробнее остановиться на рассмотрении вопроса процесса рассеяния.

ПХА представляет собой кристаллическую слабо-поглощающую ДРС, характерной особенностью которой является прозрачность для крупных кристаллов и высокий коэффициент диффузного отражения для мелких порошков. При этом отражающее свойство ДРС обусловлено как процессами френелевского отражения при первичном падении излучения на границу раздела воздух-кристалл, так и диффузным отражением, связанным с многократным преломлением/отражением света на поверхностях большого количества мелких кристалликов (процессом рассеяния), что приводит к возврату падающего излучения из вещества в виде диффузного потока. Характеристики рассеяния зависят от показателя преломления среды, плотности среды и размера кристаллов.

В работе [130] проведены измерения спектра пропускания отдельных кристаллов ПХА и показано, что в области 1–1,5 мкм пропускание, без учета френелевских потерь, составляет более 90 %. Стоит указать на полное отсутствие пропускания на длине волны 10,6 мкм, соответствующее излучению CO₂-лазера. Полный спектр пропускания приведен на рис. 3.1.

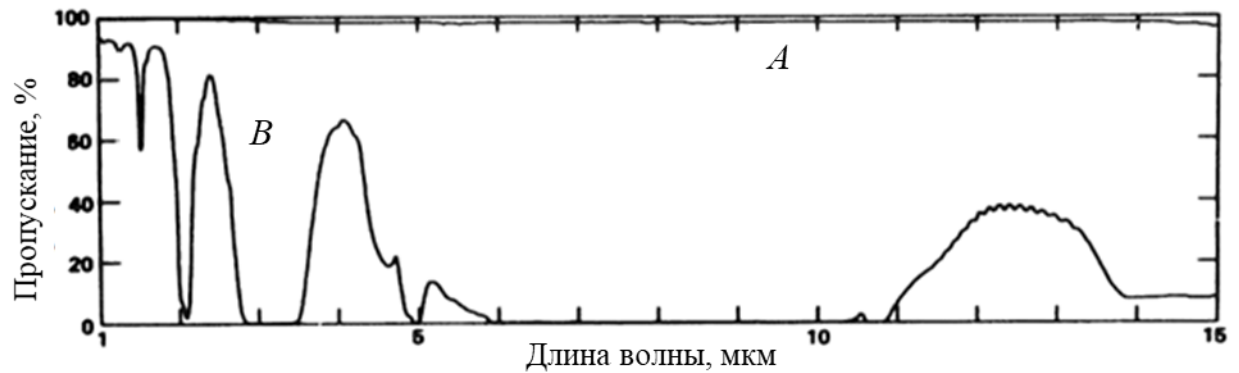


Рисунок 3.1 – Спектр пропускания одиночного кристалла ПХА в инфракрасной области. Кривая *A* – пропускание подложки, кривая *B* – пропускание кристалла толщиной 0,24 мм [130]

Ослабление света при прохождении через любую среду описывается законом Бугера-Ламберта-Бера (далее – закон Бугера):

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-k_\lambda \cdot z}, \quad (9)$$

где I_0 – интенсивность падающего света на поверхность среды, z – глубина, k_λ – показатель экстинкции. Показатель экстинкции определен как величина обратная расстоянию в среде, на котором происходит падение интенсивности начального потока в заданное число раз. Далее рассматривается падение в e раз, то есть натуральный показатель экстинкции. В простейшем случае, например, в случае прохождения света через светофильтр, показатель экстинкции можно заменить на показатель поглощения μ . Это справедливо для среды с пренебрежимо малым рассеянием. Для ДРС, и, в частности, для ПХА, показатель экстинкции является суммой показателя поглощения μ и показателя рассеяния β , а выражение (9) справедливо только для бесконечно узких пучков.

Таким образом, отражение, поглощение и рассеяние света являются неразрывно связанными процессами в подобных материалах, что создает некоторые сложности в определении их вклада в итоговое световое распределение. Однако миновать данный вопрос нельзя по причине невозможности корректного описания процессов зажигания без определения области воздействия ЛИ на вещество и величины этого взаимодействия, т.е. в конечном счете параметров

теплового очага. В данной главе представлена попытка определить эти необходимые параметры.

3.1. Определение показателя поглощения и рассеяния ПХА

Легче всего на практике оказалось получить данные о суммарном возврате излучения с поверхности образца и пропускании излучения через образец. Первое содержит информацию о сумме потоков отраженного излучения от границы раздела воздух–среда и многократно рассеянного излучения (диффузного) из глубины образца. Второе позволяет оценить ослабление при прохождении излучением через объем образца. Ослабление излучения при прохождении среды обусловлено суммарным вкладом поглощения и рассеяния. При этом для выражения свойства вещества рассеивать и поглощать излучение принимаются величины натурального показателя рассеяния β и поглощения μ . Каждый показатель определяется как величина обратная расстоянию, на котором происходит падение интенсивности излучения в e раз. Стоит подчеркнуть, что последнее справедливо для поглощения и однократного рассеяния.

При первом рассмотрении вопроса, из указанных выше экспериментальных зависимостей не получается выделить отдельно показатель рассеяния и поглощения, только суммарно. Причем, если с пропусканием (в приближении однократного рассеяния) вычисление суммы показателей происходит простым способом из Бугеровской зависимости, то по коэффициенту отражения вычислить сумму показателей можно лишь косвенно, например, путем математического численного моделирования.

Начать рассмотрение свойств ПХА стоит с описания наблюдения, которое заключается в снижении рассеивающей способности порошковых ДРС с увеличением давления прессования. Это объясняется снижением пористости и улучшением оптического контакта между гранями кристалликов. Указанный процесс обратим, что наблюдается при измельчении прозрачных кристаллических сред. Принимая, что показатель поглощения постоянен для любых давлений прессования, можно достичь ситуации, когда прессованное вещество при

значительном давлении прессования будет иметь пренебрежимо малый показатель рассеяния. Ослабление излучения в этом случае будет определяться только поглощением, что позволяет его легко измерить. После этого можно определить показатель рассеяния для любых значений давления прессования из известной суммы. Для этого прежде всего стоит рассмотреть поведение чистого порошка ПХА80 при различном давлении прессования.

Определение коэффициента отражения проводилось в светоинтегрирующей сфере как показано на рис. 3.2. Излучение Nd лазера 1 ($\lambda = 1060$ нм, $\tau_u \sim 1$ мс) через входное отверстие 2 в сфере направлялось на образец 3. Излучение с поверхности образца, испытывая многократное отражение от покрытых BaSO_4 стенок сферы, выходит из нее через отверстие и, с помощью оптического волокна 4, транспортируется к приемнику – ФЭУ 5. Сигнал с ФЭУ регистрировался с помощью осциллографа. Коэффициент отражения высчитывался путем сравнения амплитуды сигнала с эталонным. Эталонный образец изготавливался из MgO . Выбор вещества обусловлен достаточной изученностью его оптических свойств [131].

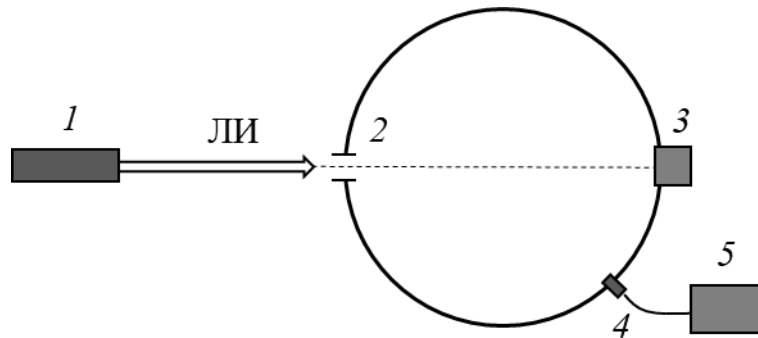


Рисунок 3.2 – Схема измерения коэффициента отражения в интегрирующей сфере: 1 – лазерный источник, 2 – входная апертура интегрирующей сферы, 3 – исследуемый образец, 4 – оптический волновод, 5 – ФЭУ

Полученные осциллограммы обрабатывались автоматически с помощью программного обеспечения, написанного на языке программирования Python, при

этом считалась площадь под кривой сигналов и проводились сравнение площадей с эталонной (с учетом вычитания темнового сигнала).

Пропускание ЛИ образцами оценивалось путем их размещения на площадке приемника измерителя энергии ЛИ Gentec Maestro QE25LP-S-MB-D0. Проводилось сравнение энергии излучения до и после установки образца. Образцы были выполнены в виде прессованных таблеток диаметром 6 мм, диаметр лазерного пучка 2 мм, что позволяло пренебрегать потерями через боковую поверхность таблетки.

Результаты измерений коэффициентов пропускания и отражения представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Оптические характеристики прессованных таблеток чистого ПХА (толщина всех таблеток – 1,25 мм, показатель рассеяния β рассчитан из выражения (11))

Плотность, кг/м ³	P , кгс/см ²	Коэф. отражения	Коэф. пропускания	Коэф. потерь	β , см ⁻¹
1910	6800	0,50	0,49	0,01	5,71
1810	1600	0,79	0,15	0,06	15,18
1665	800	0,82	0,14	0,04	17,87
1614	400	0,85	0,10	0,05	18,42
1423	200	0,85	0,08	0,07	20,21

По данным таблицы 3.1 видно, что коэффициент отражения снижается с увеличением давления прессования ПХА, что соответствует изложенным выше наблюдениям поведения порошкообразных ДРС. Пределом для данной зависимости является снижение рассеяния до нулевого уровня, так что отражение будет обусловлено исключительно френелевской компонентой, которую для нормального падения можно рассчитать по формуле:

$$R_f = \left| \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right|^2, \quad (10)$$

где n_1 и n_2 – показатели преломления для среды, из которой падает излучение и среды, на которую падает излучение соответственно. Для нашего случая начальная среда – это воздух, ПХА имеет показатель преломления равный 1,48 [84]. Таким образом, френелевские потери при прохождении двух границ раздела составят $\sim 0,075$. При максимальном давлении прессования $\sim 7\,000$ кгс/см² потери на отражение значительно выше, а значит при данном давлении не достигаются условия показателя рассеяния близкого к нулевому. Однако, также видно, что разница между коэффициентом отражения и пропускания не превышает погрешности измерения (равной $\sim 10\%$) и, в общем, случае дает сумму равную единице. Отсюда следует что поглощение в чистом ПХА не превышает погрешность измерения и им можно пренебречь. При необходимости более точного определения коэффициента поглощения в условиях отсутствия рассеяния, стоит провести серию измерений с образцами, спрессованными со значительно большим давлением. для чего требуется использовать специальное оборудование. Также стоит понимать опасность возможного инициирования порошков ПХА при прессовании высоким давлением [90, 132].

Если принять, что в чистом ПХА в исследуемом диапазоне давлений прессования ослабление излучения обусловлено исключительно процессами рассеяния, другими словами, показатель поглощения много меньше показателя рассеяния $\mu \ll \beta$, то оценить показатель рассеяния β для однократного рассеяния можно по закону Бугера, пренебрегая μ :

$$I(z) = I_0 e^{-\beta z}, \quad (11)$$

где z – толщина образца, β – показатель рассеяния, I_0 – начальный поток на обучаемой поверхности.

Отсюда выразим показатель рассеяния:

$$\beta = -\frac{1}{z} \ln \left(\frac{I(z)}{I_0} \right), \quad (12)$$

Однако, закон Бугера применим для однократного акта поглощения/рассеяния, при котором падающий поток ослабляясь регистрируется на выходе среды. Рассеянное излучение при многократном изменении направления может выйти из любой точки среды вместе с прямым излучением, тем самым внося вклад в общий регистрируемый поток. Это приведет к тому, что рассчитанный по выражению (11) поток на выходе из вещества толщиной z будет меньше регистрируемого. Следовательно, данные о пропускании среды, в которой происходит преимущественно многократное рассеяние, не могут быть использованы для расчета показателя рассеяния по формуле (12). Многократным рассеянием можно пренебречь в случае, если толщина образца составляет 1–2 средней длины свободного пробега фотона [133, 134], т.е. $z = l_{cp} = 1/\beta$. Пропускание в этом случае составляет от 0,15 и выше.

В качестве примера поведения рассеивающей среды ниже приведена таблица 3.2 с результатами измерения общего пропускания света от толщины образца ПХА80. Порошок подвергался прессованию давлением $P = 600$ кгс/см². Диаметр таблетки составлял 6 мм. Начальная энергия ЛИ на измерителе без установленного образца составила 50 мДж. Пропускание проверялось посредством облучения лазерным излучением миллисекундной длительности прессованной таблетки, расположенной на измерительной площадке измерителя энергии Gentec. По данным результатам построены графики зависимости пропускания от толщины (рис. 3.3), также для сравнения построены две идеальные кривые для сред с показателями рассеяния β равными 18 и 29 см⁻¹ (рис. 3.4). В таблице 3.2 приведен расчётный показатель рассеяния по выражению (12), для вычисления которого брался весь прошедший поток.

Таблица 3.2. Измерение коэффициента пропускания таблетки разной толщины прессованного порошка чистого ПХА

№ образца	Толщина h , мм	Коэф. пропускания	Коэф. отражения	β , см ⁻¹	$1/\beta$, см
1	1,98	0,03	0,81	17,56	0,06
2	1,76	0,04	0,83	18,13	0,06
3	1,68	0,03	0,85	20,03	0,05
4	1,37	0,05	0,86	21,68	0,05
5	0,83	0,12	0,82	25,77	0,04
6	0,65	0,18	0,83	26,11	0,04
7	0,46	0,27	0,65	28,28	0,04

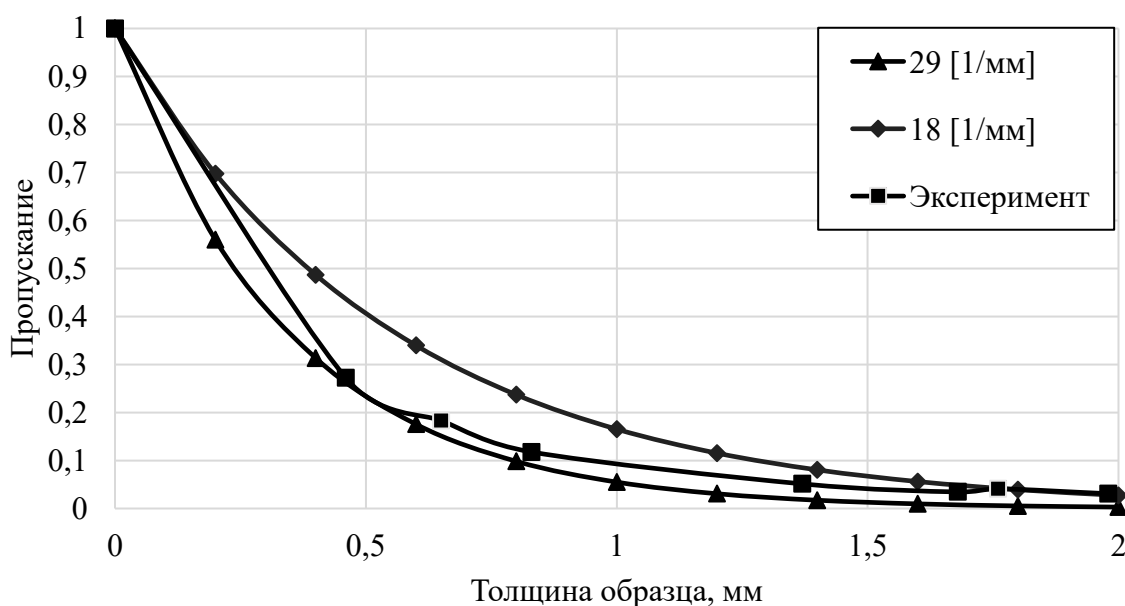


Рисунок 3.3 – Зависимость пропускания от толщины образца. Кривая построена по экспериментальным данным пропускания ПХА, вспомогательные кривые построены по идеальной Бугеровской зависимости для двух выбранных показателей рассеяния

Из рис. 3.3–3.4 видно, что исследуемое пропускание отличается от теоретически описываемого. Причем, с увеличением толщины таблетки, разница между регистрируемым потоком и расчётным увеличивается. Это приводит к уменьшению расчётного значения показателя рассеяния с увеличением толщины таблетки. Значительное отклонение от начального показателя рассеяния

происходит при пропускании ниже уровня 0,12 (образцы № 1 – № 5, таблица 3.2), что соответствует описываемому поведению ДРС [133, 154].

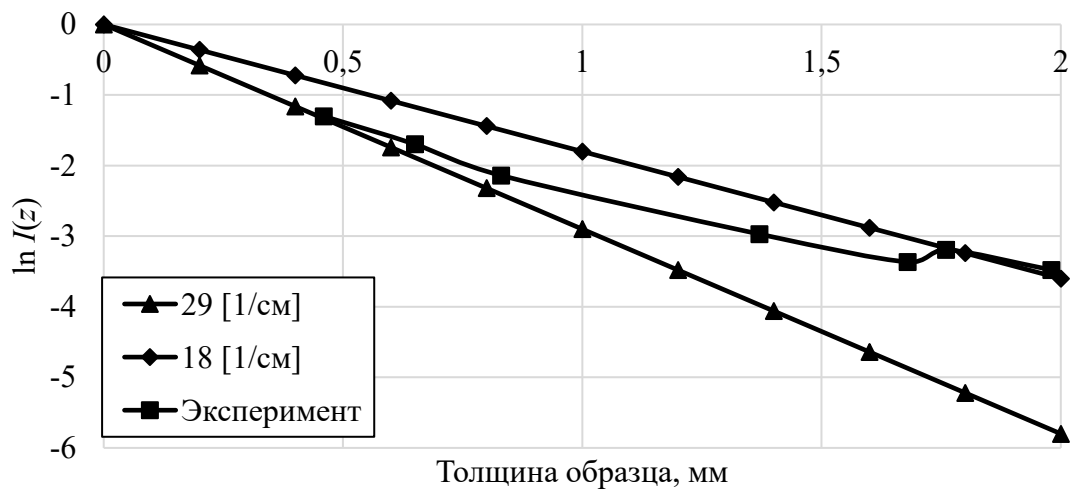


Рисунок 3.4 – Зависимости натурального логарифма пропускания от толщины образца прессованного ПХА. Вспомогательные кривые построены по Бугеровской зависимости для наглядности

Для проведения корректных измерений следует либо изготавливать образцы размером менее $2l_{cp}$ (позволяющие регистрировать уровень пропускания более 0,15), либо проводить измерения только прямого потока, прошедшего сквозь образец.

Дополнительно стоит отметить интересную особенность поведения ДРС. По данным таблицы 3.2, при уменьшении коэффициента пропускания от 0,18 и ниже, коэффициент отражения остается практически неизменным. Отсюда можно вывод, что обратный диффузный поток формируется на глубине порядка $2l_{cp}$.

Измерения показателя рассеяния, в соответствии с описанными выше принципами, были проведены по приведенной ниже схеме (рис. 3.5). В качестве источника использовался Nd-лазер (см. п. 2.2.), излучение которого направлялось на формирующую диафрагму 2.

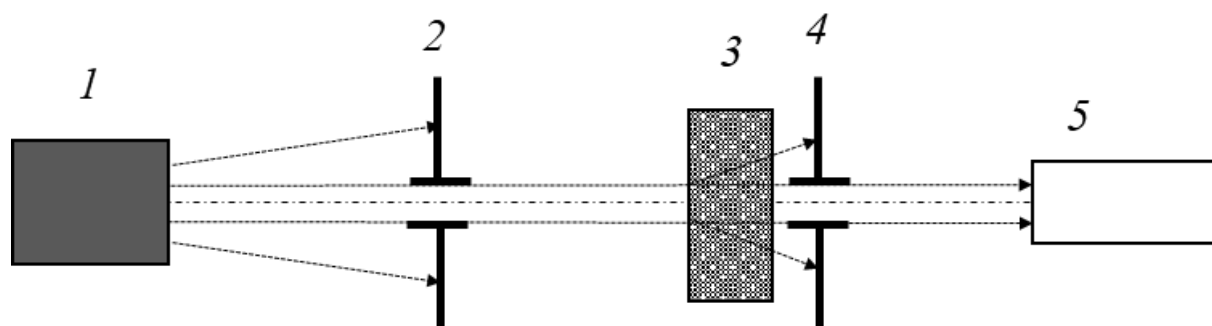


Рисунок 3.5 – Схема измерения прямого излучения через образец ДРС: 1 – лазер, 2 – формирующая диафрагма, 3 – таблетка прессованного порошка ДРС, 4 – селектор периферийного рассеянного излучения, 5 – детектор (измеритель энергии ИКТ 1Н)

Таблетки ПХА прессовались различной толщины для нескольких давлений прессования. Метод позволил снизить ошибку измерения за счет блокировки рассеянного излучения ограничивающей диафрагмой 4. Однако, рассеянное излучение все еще могло попасть через диафрагму 4 на детектор, что наблюдалось в завышенном уровне сигнала на некоторых толщинах образцов. С целью дополнительно снизить уровень рассеянного потока, образцы ПХА изготавливались предельно малой толщины (для данного способа прессования в металлических пресс-формах) порядка 250–300 мкм. На основании полученных значений о величине пропускания для конкретной толщины образца по формуле (6) определялся показатель рассеяния. Результаты расчёта представлены на рис. 3.6.

Из представленных на рис. 3.6 зависимостей следует сделать два вывода. Во-первых, увеличение давления прессования действительно увеличивает пропускание, а значит снижает показатель рассеяния β . Во-вторых, дисперсность порошка влияет на его рассеивающую способность. Чем мельче средние размеры кристаллов, тем тоньше необходим слой для ослабления направленного потока света в некое одинаковое число раз, а значит показатель рассеяния в этом случае будет выше.

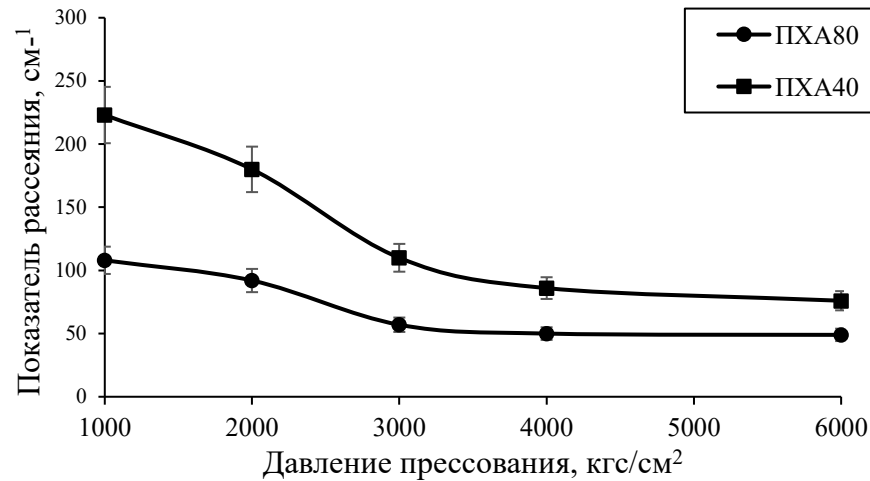


Рисунок 3.6 – Зависимость показателя рассеяния от давления прессования порошков ПХА различных характерных размеров

3.2. Математическое моделирование распространения излучения в ПХА методом Монте-Карло

Методы Монте-Карло – это группа методов математического моделирования случайных процессов. В основе метода лежит использование генератора случайных чисел, который используется для имитации случайного события в заданных пределах. Симуляция повторяется многократно для достижения более точного результата, который позволяет судить об интегральных характеристиках моделируемого процесса.

В данной работе метод Монте-Карло был применен для моделирования процесса светового рассеяния в образцах рассеивающего порошка ПХА. В качестве единичного случайного процесса моделировалось перемещение одиночного фотона.

Рассеивающая среда характеризуется по отношению к ослаблению проникающего излучения натуральными показателями поглощения μ и рассеяния β , которые являются величиной обратной расстоянию, на котором происходит ослабление направленного пучка в e раз. Поскольку зачастую эти показатели довольно сложно измерить и внести данные в модель, то удобнее будет в расчетах

от них избавиться, нормировав все расстояния на единичный средний пробег фотона равный $l_{cp} = 1/(\mu + \beta)$.

Рассеивающее вещество представлялось в модели как полубесконечная среда, имеющая одну поверхность. На поверхности формируется область радиусом R (ввод лазерного пучка), через которую в вещество направляются фотоны. Точка входа для конкретного фотона на поверхности внутри окружности выбирается случайным образом. Координаты точки на поверхности записываются в таблицу данных. Далее происходит перемещение фотона в глубь вещества, параллельно оси z , как показано на рис. 3.7.

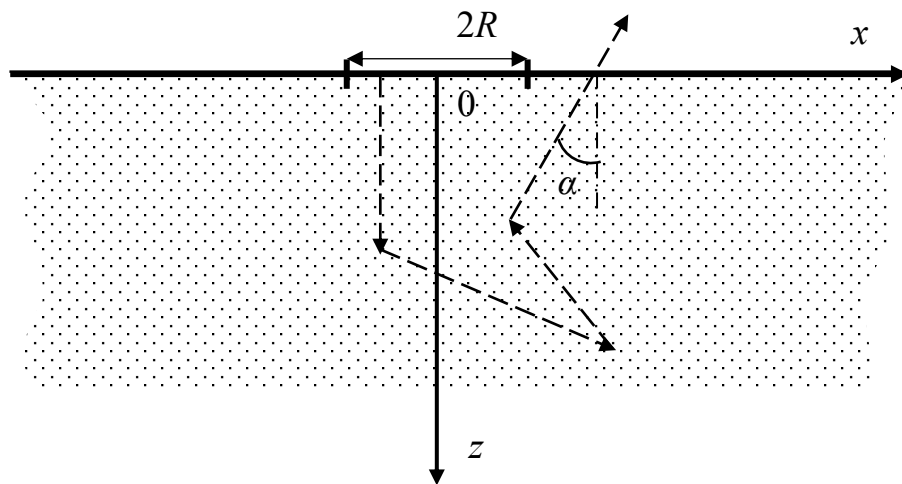


Рисунок 3.7 – Иллюстрация к модели светового рассеяния. Граница раздела среды совпадает с осью x , ось z направлена вглубь среды. Движение фотона проходит по пунктирным стрелкам

Поскольку распределение света в однократно рассеивающей среде происходит по закону Бугера, то глубину проникновения фотона в единицах пробега фотона описывается выражением: $l = -\ln(\xi)$, где ξ – это случайное число в диапазоне от 0 до 1. Таким способом определяется расстояние до второй точки, координаты которой так же записываются в таблицу данных.

Далее следует определение «судьбы» фотона путем сравнения случайного числа в диапазоне $[0; 1]$ с значением альбедо однократного рассеяния A (изначально заданное для данной среды, выражается через $A = \beta/(\mu + \beta)$). В случае поглощения

создается новый фотон. В случае рассеяния выбирается новое направление распространения фотона путем генерации угла рассеяния.

Для сферической индикатрисы рассеяния углы генерируются следующим образом: $\varphi = 2\pi\xi$ – азимутальный угол; $\theta = \arccos(2\xi - 1)$ – полярный угол (рис.3.8). При этом, угол θ отсчитывается в плоскости, совпадающей с вектором движения фотона. По отношению к изначальному направлению движения фотона угол $\theta = 0$, а в обратном направлении угол $\theta = \pi$. Азимутальный угол φ изменяется в пределах от 0 до 2π , в плоскости, перпендикулярной изначальному направлению движения.

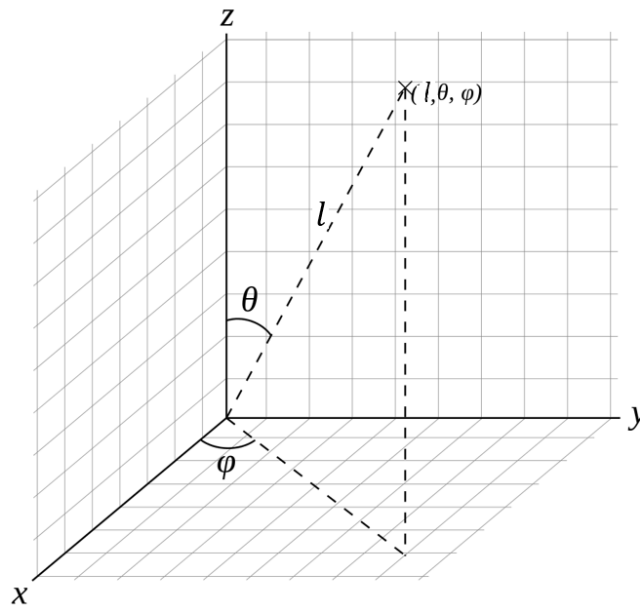


Рисунок 3.8 – Определение азимутального и полярного угла. Направление движения фотона совпадает с направлением оси z

Координаты новой точки определяются с учетом перехода от сферических координат к декартовым:

$$x = x_0 + (l \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi)$$

$$y = y_0 + (l \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi)$$

$$z = z_0 + (l \cdot \cos\theta)$$

Описанный выше процесс повторяется многократно до события поглощения фотона или вылета из объема вещества.

Помимо распространения внутри среды, необходимо моделировать процесс взаимодействия фотона с границей раздела сред, достижение которой возможно за счет рассеяния. Алгоритм определяет по z -координате, что фотон пересек поверхность ($z \leq 0$). Для оценки вероятности выхода и возврата фотона в среду производятся расчеты, описанные ниже.

Рассмотрим плоский угол падения фотона α от нормали к плоскости границы раздела (рис. 3.7). Угол можно определить по координатам из выражения:

$$\alpha = \arccos \left(\frac{z_0 - z}{\sqrt{(x_0 - x)^2 + (y_0 - y)^2 + (z_0 - z)^2}} \right), \quad (13)$$

где (x_0, y_0, z_0) и (x, y, z) – координаты предпоследней и последней точки. Величина коэффициента отражения ρ определяется величиной угла α . Оценка шанса отражения проводится для неполяризованного излучения, что очевидно оправдано при большом количестве фотонов, подходящих к отражающей границе раздела с произвольным «прошлым».

1. Если $\alpha < 0,1$ – угол близкий к нормальному падению, то шанс отражения вычисляется как $\xi \leq \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$, где n – усредненный показатель преломления среды.

2. Если $\alpha \geq \alpha_{кр} = \arcsin(1/n)$ – полное внутреннее отражение.

3. Если $0,1 \leq \alpha < \alpha_{кр}$ – любой другой угол между нормальным и углом полного внутреннего отражения. Шанс отражения в этом случае находится как $\xi \leq 0,5 \cdot \left(\frac{\sin^2 G_1}{\sin^2 G_2} + \frac{tg^2 G_1}{tg^2 G_2} \right)$, где коэффициенты $G_1 = \alpha - \arcsin(n \cdot \sin \alpha)$, $G_2 = \alpha + \arcsin(n \cdot \sin \alpha)$.

В случае моделирования слоя вещества (бесконечно широкий слой), задаются те же условия на выход из слоя через вторую границу раздела. При этом если сгенерированный путь не укладывается в толщину среды, то проверка на отражение будет производиться при достижении каждой поверхности, т.е. возможно многократное отражение внутри среды от двух поверхностей.

Итоговый результат такого моделирования – это набор координат точек («следов»), в которых произошло изменение траектории движения и «судьбы»

(рассеяние, поглощение, выход из вещества) фотонов, по которым производится дальнейший анализ.

Метод позволяет получать световое распределение в полубесконечной среде, слое, и полностью ограниченном объеме. На рис. 3.9 приведена проекция распределения в слое. Фотоны генерируются и направляются в среду из $-\infty$ по координате z , через нижнюю поверхность в диапазоне от -4 до 4 по оси x .

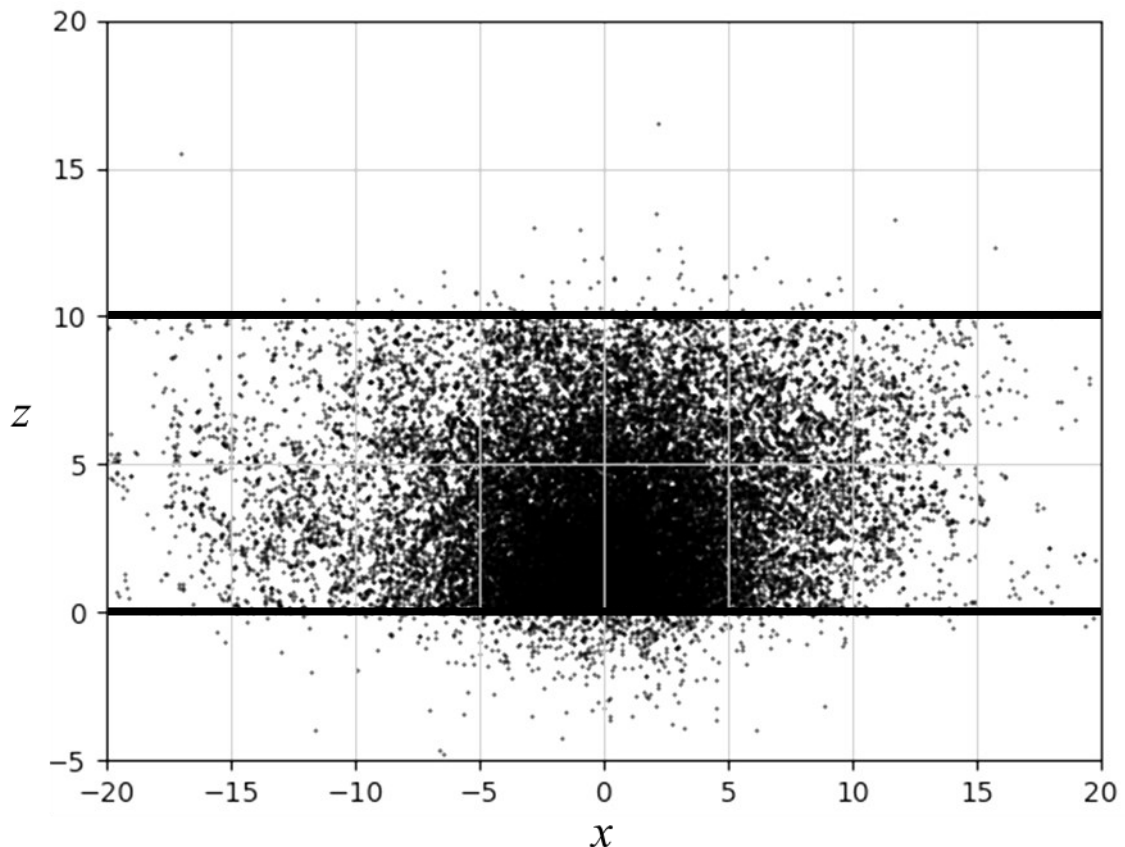


Рисунок 3.9 – Распределение «следов» в слое рассеивающего вещества (границы обозначены горизонтальными сплошными линиями)

3.2.1. Определение оптических характеристик полубесконечного слоя ПХА

Полученные в п. 3.1. значения показателя рассеяния не являются достаточными для формирования полного представления о взаимодействии ЛИ с порошками ПХА, так как неизвестна вторая компонента, влияющая на глубину

проникновения – показатель поглощения μ . Ниже описан один из способов определения этой характеристики.

Световой режим в рассеивающей среде определяется способностью этой среды рассеивать и поглощать излучение. С точки зрения модельных представлений, для прошедшего в вещество фотона всегда есть вероятность покинуть его в обратном направлении за счет процесса рассеяния. Очевидно, что чем чаще будет происходить рассеяние на единицу объема вещества, тем меньше глубина проникновения света (перемещение фотона вблизи поверхности), следовательно выше шанс выхода через эту поверхность. Таким образом, обратный диффузный поток фотонов с поверхности вещества напрямую связан с рассеивающими свойствами среды. Однако, прошедший в вещество фотон может поглотиться и не оказать вклад в обратный поток излучения с поверхности. Это говорит об общей связи рассеивающих и поглощающих свойств среды с величиной обратного диффузного потока. Идеальным диффузным отражателем будет являться рассеивающая среда, лишённая поглощения. Близкими параметрами обладает прессованный мелкокристаллический порошок ПХА. И поскольку измерение отражения с поверхности образцов это один из немногих доступных методов оценки оптических характеристик ДРС, то логично будет попытаться на основе данных об отражении определять другие производные характеристики.

Описанный численный метод Монте-Карло позволяет, основываясь на такой характеристике вещества, как альбедо рассеяния A , получить на выходе величину коэффициента отражения путем прямого подсчета соотношения числа вышедших с поверхности вещества фотонов к падающим на поверхность. Альбедо выживания вычисляется по формуле как $A = \beta/(\mu + \beta)$, где β и μ – это показатели рассеяния и поглощения соответственно.

Для полубесконечной среды с коэффициентом преломления $n = 1,48$ была получена зависимость коэффициента отражения от величины $1-A$ (рис. 3.10). Из данной зависимости можно определить A для измеренного на практике коэффициента отражения.

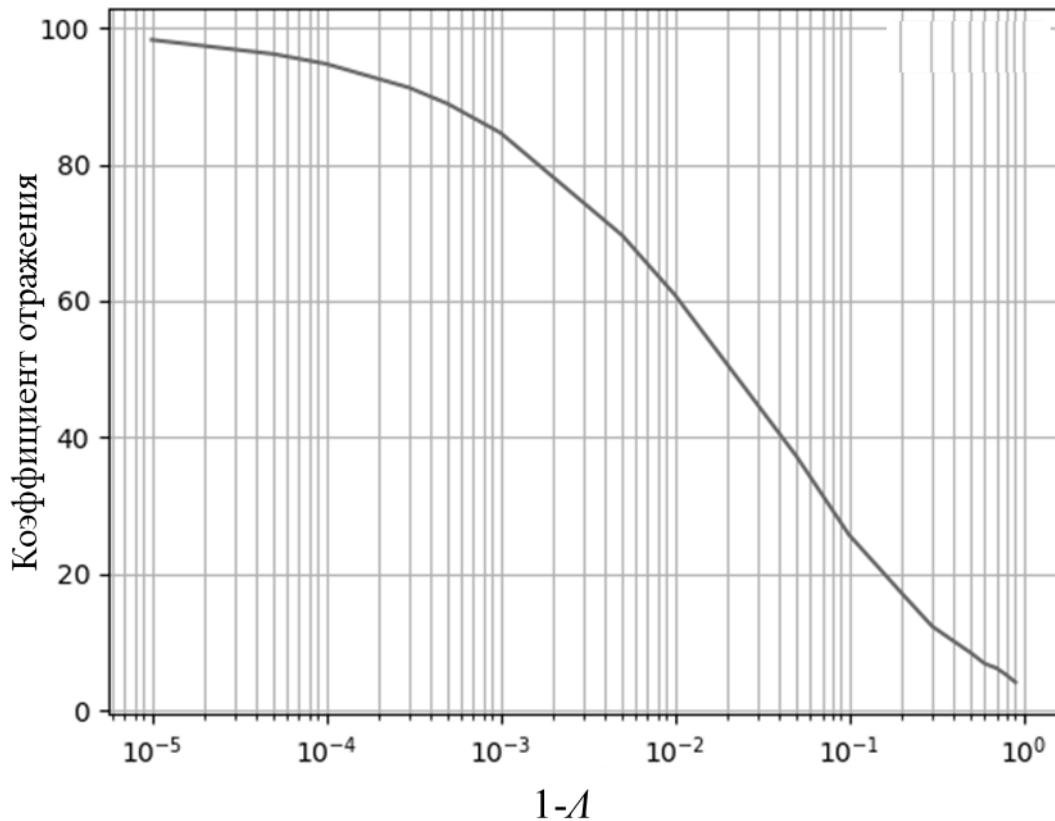


Рисунок 3.10 – Зависимости коэффициента отражения чистого ПХА от $1-A$ (поглощаемости кванта)

Можно сопоставить альбе́до выживания с коэффициентами отражения образцов, не пропускающих сквозь себя какого-либо значительного количества света, т.е. толщина образцов $h \gg 1/(\mu + \beta)$, где $1/(\mu + \beta) = l_{cp}$ – средняя длина свободного пробега фотонов в среде. Однако знание альбе́до выживания не позволяют вычислять показатели поглощения и рассеяния по отдельности, что безусловно необходимо для понимания происходящих процессов в веществе.

Были проведены измерения коэффициента отражения на образцах чистого ПХА, прессованного в виде таблеток большей высоты (коэффициент пропускания менее 1 %) в сравнении с предыдущими измерениями (см. таблицу 3.1). Результаты измерений приведены в таблице 3.3. Вместе с тем сопоставлялись значения измеренных коэффициентов отражения и расчетные данные из зависимости коэффициента отражения от поглощаемости кванта (рис. 3.10). По данным зависимости показателя рассеяния от давления прессования для ПХА80 (рис. 3.6)

были выбраны показатели рассеяния для данного давления прессования. Показатель поглощения выражается через альбеда выживания:

$$\mu = \beta \frac{1 - A}{A}, \quad (14)$$

Таблица 3.3. Оптические характеристики образцов ПХА больших толщин $h \gg l_{cp}$

Плотность, кг/м ³	$R_{отр}$	P , кгс/см ²	Толщина, мм	A	β , см ⁻¹	μ , см ⁻¹
1850	0,78	4200	2,10	0,9980	50	0,1
1810	0,84	1600	2,15	0,9990	100	0,1
1770	0,85	600	1,68	0,9996	125	0,05

Из приведенных в таблице 3.3 данных видно, что с ростом давления прессования уменьшается коэффициент отражения, который в свою очередь связан со значениями альбеда выживания (рис. 3.10). Значение альбеда выживания должно изменяться исключительно за счет снижения показателя рассеяния. Это и наблюдается для образцов, спрессованных под давлением 4200 и 1600 кгс/см². Показатель рассеяния для давления прессования 600 кгс/см² определен линейной экстраполяцией кривой (рис. 3.6). При соблюдении стабильности показателя поглощения показатель ослабления должен быть порядка 250 см⁻¹.

На основании вышеизложенного разработана методика определения оптических характеристик образцов ДРС больших толщин, в том числе с поглощающими добавками:

1. Из моделирования светорассеяния в объеме полубесконечной среды строится зависимость коэффициента диффузного отражения от альбеда выживания.

2. Из измерений коэффициента пропускания коллимированного пучка (см. п. 3.1.) тонких слоев чистого ДРС строится зависимость показателя ослабления от давления прессования.

3. Измеряется коэффициент диффузного отражения для толстых образцов (пропускание менее единиц процентов) при произвольном давлении прессования, с произвольным количеством поглощающих добавок.

4. По кривой зависимости коэффициента диффузного отражения от $I-A$ определяется выживаемость кванта для данного образца.

5. По кривой зависимости показателя рассеяния от давления прессования определяется β .

6. По значениям A и β вычисляется величина μ .

Кривая показателя рассеяния от давления прессования строится один раз и в дальнейшем по ней определяется показатель рассеяния для любых образцов этого вещества. По величине коэффициента отражения толстых образцов при любом давлении прессования можно определять показатель рассеяния β и показатель поглощения μ порошков ПХА, в том числе с несколькими процентами (до 10 %) содержания поглощающих добавок.

3.2.2. Определение оптических характеристик слоя чистого ПХА конечной толщины

Описанная в п. 3.2.1. методика требует изготовления тонких (сотни мкм) образцов, которые оказываются довольно хрупкими, что осложняет проведение измерений коэффициента пропускания. Такая необходимость обусловлена отсутствием данных о взаимосвязи между величиной прошедшего потока излучения и показателем ослабления ПХА. Оценить показатели поглощения и рассеяния можно рассмотрев модель конечной среды. Для этого в модель полубесконечной среды добавляется еще одна границы раздела, на которой так же проводится проверка на выход фотона. Результатом расчета для произвольно выбранного значения альбеда выживания A является зависимости коэффициента пропускания и отражения от толщины слоя (рис. 3.11).

Примечательным в данных зависимостях (рис. 3.11) является то, что для поглощающих сред ($A = 0,9; 0,99$) наблюдается выход кривой коэффициента отражения на постоянный участок, на котором тем не менее происходит дальнейшее падение пропускания с увеличением толщины слоя. Подобное наблюдалось на практике и отражено в таблице 3.2.

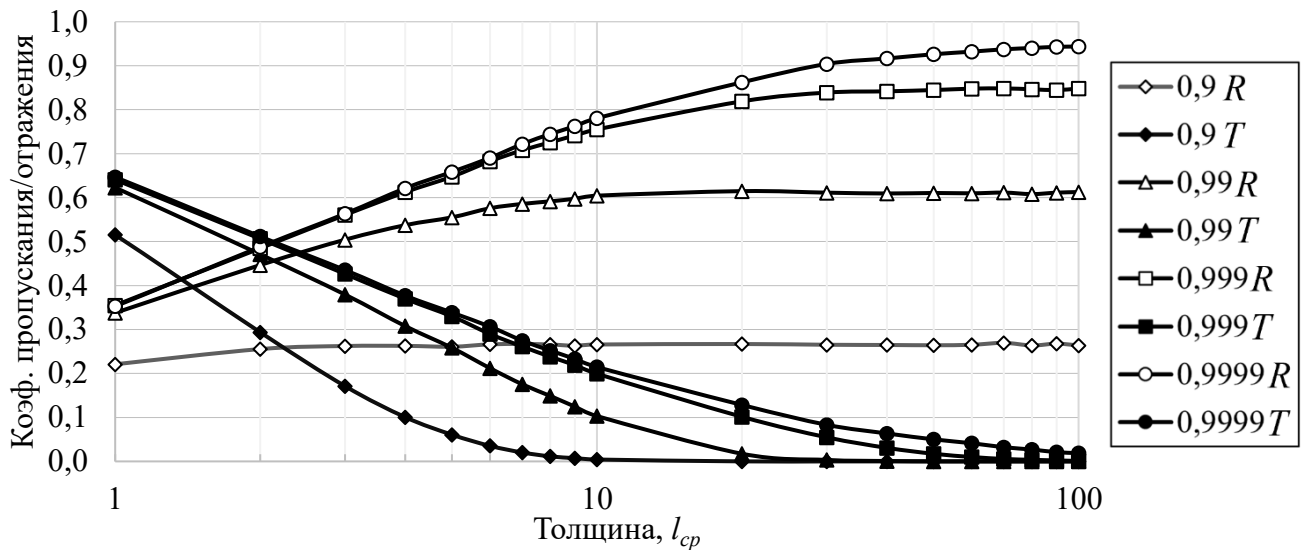


Рисунок 3.11 – Зависимости коэффициента пропускания (T) и отражения (R) чистого ПХА от толщины слоя вещества (в единицах свободного пробега фотона l_{cp}) для разной выживаемости кванта A

Для применения методики необходимы данные о коэффициентах пропускания и отражения от толщины материала. Коэффициент пропускания при этом измеряется по всему прошедшему потоку, а не только коллимированной части пучка, что значительно упрощает методику. Далее полученные зависимости строятся на одном графике с полученными из моделирования кривыми. Производится калибровка экспериментальных графиков путем внесения множителя толщины, который после графического совпадения с одной из модельных кривых и покажет соотношение реальной толщины и расчетной величины τ . Таким образом, можно получить данные о величине среднего свободного пробега $l_{cp} = 1/(\mu + \beta)$ в реальных единицах и выживаемости A фотона в среде. Отсюда рассчитываются показатели рассеяния и поглощения.

Для примера рассмотрим данные из таблицы 3.2. Видно, что коэффициент отражения с увеличением толщины образцов выходит на средний уровень порядка 0,86. Из данных рис. 3.11 видно, что такой коэффициент отражения соответствует $A = 0,9992$. Зависимости коэффициента пропускания и отражения для данной выживаемости от толщины представлена ниже на рис. 3.12, а также кривая по экспериментальным данным из таблицы 3.2, домноженным на

некоторый коэффициент для графического совпадения с кривой пропускания модельной среды. Возьмём крайнюю точку, соответствующую глубине 0,46 мм, которая близка к точке расчетной кривой на глубине $9l_{cp}$. Отсюда находим что величина l_{cp} составляет порядка 0,005 см, а показатель ослабления равен 195 см^{-1} . Такая величина показателя ослабления соответствует приведенным данным на рис. 3.6 и оценкам, проведенным в п. 3.1. для давления прессования 600 кгс/см^2 . Отсюда показатель поглощения $\mu = 0,15 \text{ см}^{-1}$.

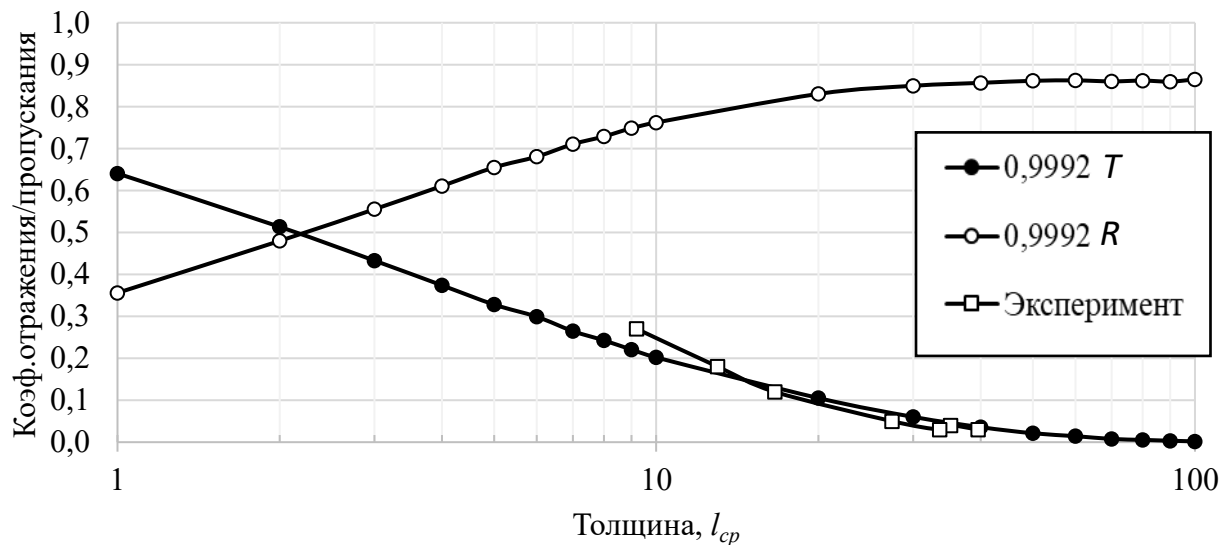


Рисунок 3.12 – Зависимость коэффициента пропускания (T) и отражения (R) от толщины слоя ПХА (в единицах среднего свободного пробега фотона l_{cp}) при $A = 0,9992$

Таким образом, данный метод значительно упрощает измерения показателя ослабления за счет регистрации суммарного прошедшего через среду потока.

3.3. Дополнение к методике определения оптических характеристик ПХА

В работе А. Д. Зинченко [135] приводится оценка показателей поглощения и рассеяния для порошковых ВВ. Показатели оцениваются по измеряемым коэффициентам отражения и пропускания. Формула расчета показателя рассеяния:

$$\sigma = \frac{2R^*_{\infty}}{1 - R^*_{\infty}} \frac{\ln(T_{L1}/T_{L2})}{L_2 - L_1}, \quad (15)$$

где R_{∞}^* – коэффициент диффузного отражения от условно бесконечного слоя вещества, L – толщина образца, T_L – интенсивность излучения на глубине L . В формуле правая часть соответствует Бугеровской зависимости. Формула взята из работы [136].

На основе анализа полученных в указанной работе результатов авторы приводят эмпирическую зависимость показателя рассеяния от дисперсности порошка:

$$\sigma \left(\frac{1}{\text{см}} \right) \approx 0,35 \cdot S \left(\frac{\text{см}^2}{\text{г}} \right), \quad (16)$$

где S – дисперсность, которая определяется как отношение площади поверхности частиц на величину массы.

Указывается что выражение (16) применимо для оценки показателя рассеяния порошков тэна, гексогена, октогена и тротила. Проведем оценку применимости такого подхода к ПХА.

Для сфер с диаметром 80 мкм масса примерно равна 10^{-6} г, дисперсность будет равна $3,14 \cdot 10^2 \text{ см}^2/\text{г}$. Таким образом показатель рассеяния будет близок к 100 см^{-1} (135 см^{-1} для кубических частиц). Что довольно близко к указанным данным на рис. 3.6 и в п. 3.2.2. Зависимость показателя рассеяния от размера сферических частиц рассчитанная по формуле (16) представлена ниже на рис. 3.13.

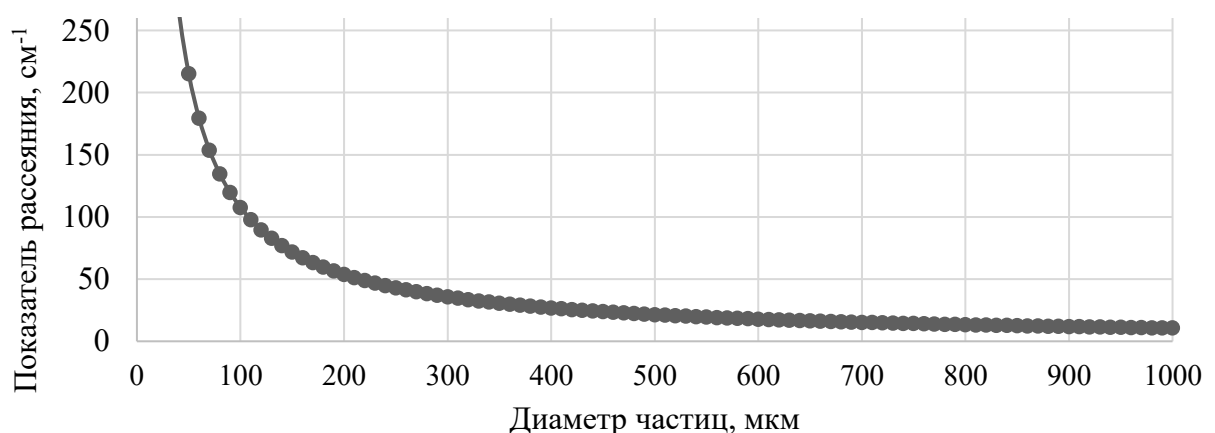


Рисунок 3.13 – Зависимость показателя рассеяния от диаметра сферических частиц рассеивающей среды

Как видно из рис. 3.13, для получения показателя рассеяния в диапазоне от $100\text{--}200\text{ см}^{-1}$ средний размер частиц должен быть в диапазоне $50\text{--}100\text{ мкм}$, что соответствует действительности для используемых в данной работе порошков ПХА (рис. 3.6).

3.4. Оптические характеристики порошков алюминия

Взаимодействие порошков металлов с оптическим излучением имеет ряд особенностей в сравнении с прозрачными диэлектриками. Частички металлического порошка способны отражать и поглощать оптическое излучение, однако, количественно эти свойства изменяются особенно резко при уменьшении размера частиц вплоть до порядка длины волны излучения. Эта область взаимодействия описывается теорией Ми. По данным о коэффициенте преломления Al [137] можно рассчитать величину сечения поглощения и рассеяния в зависимости от длины волны для частиц различного диаметра (таблица 3.4) по модели, основанной на теории Ми [126].

Таблица 3.4. Относительные сечения рассеяния и поглощения для частиц Al различного размера на длине волны излучения $\lambda = 1060\text{ нм}$

Диаметр частицы d_0 , мкм	Относительное сечение рассеяния Q_{sca}	Относительное сечение поглощения Q_{abs}
0,02	0,10	0,001
0,05	0,10	0,001
0,1	0,04	0,03
0,2	0,49	0,08
0,3	2,08	0,13
0,4	2,69	0,12
0,5	2,40	0,10
1	2,41	0,09
2	2,27	0,08
5	2,10	0,07
10	2,10	0,07
20	2,07	0,07
100	2,02	0,07

Как видно из таблицы 3.4, частицы Al всех представленных размеров имеют относительное сечение рассеяния Q_{sca} значительно выше относительного сечения поглощения Q_{abs} . При этом, особые оптические свойства порошки Al получают при диаметре частиц менее 300 нм: происходит падение сечения рассеяния Q_{sca} до величины близкой к сечению поглощения Q_{abs} . Частицы большего диаметра имеют схожие характеристики. Это позволяет судить о порошках Al с размером частиц более 300 нм как об Al в макро-состоянии.

Описанное выше полностью согласуется с визуальными наблюдениями оттенка порошков, поскольку относительное сечение поглощения/рассеяния непосредственно отражает эффективность поглощения/рассеяния. Порошки Al со средним размером частиц менее 300 нм выглядят значительно темнее порошков Al со средним размером частиц более 1 мкм. При этом порошки Al среднего размера частиц в диапазоне от 1 мкм и более визуально имеют одинаковый светло-серый оттенок.

Что касается коэффициента отражения Al, то для алюминиевой фольги он составляет порядка 0,76–0,78 [138, 139]. Благодаря этому Al нашел широкое распространение в области производства зеркал. Для достижения значительного коэффициента отражения достаточно создавать сравнительно тонкие алюминиевые пленки. Так, на рис. 3.14 представлены зависимости коэффициента отражения от длины волны для напыленных алюминиевых покрытий различной толщины.

Из рис. 3.14 видно, что для покрытия толщиной 136 нм и более коэффициент отражения составляет более 70 %. Эффективную глубину проникновения при этом легко оценить из данных о коэффициенте преломления алюминия [137] $n = 1,12 + 8,5i$. Мнимая часть $k = 8,5$ учитывается при расчете показателя поглощения $\mu = 4\pi k/\lambda_0$ [135], где $\lambda_0 = 1060$ нм – длина волны падающего излучения. Таким образом, глубина проникновения света составляет порядка 10 нм. Эта оценка подтверждается в определенном диапазоне точности авторами [140].

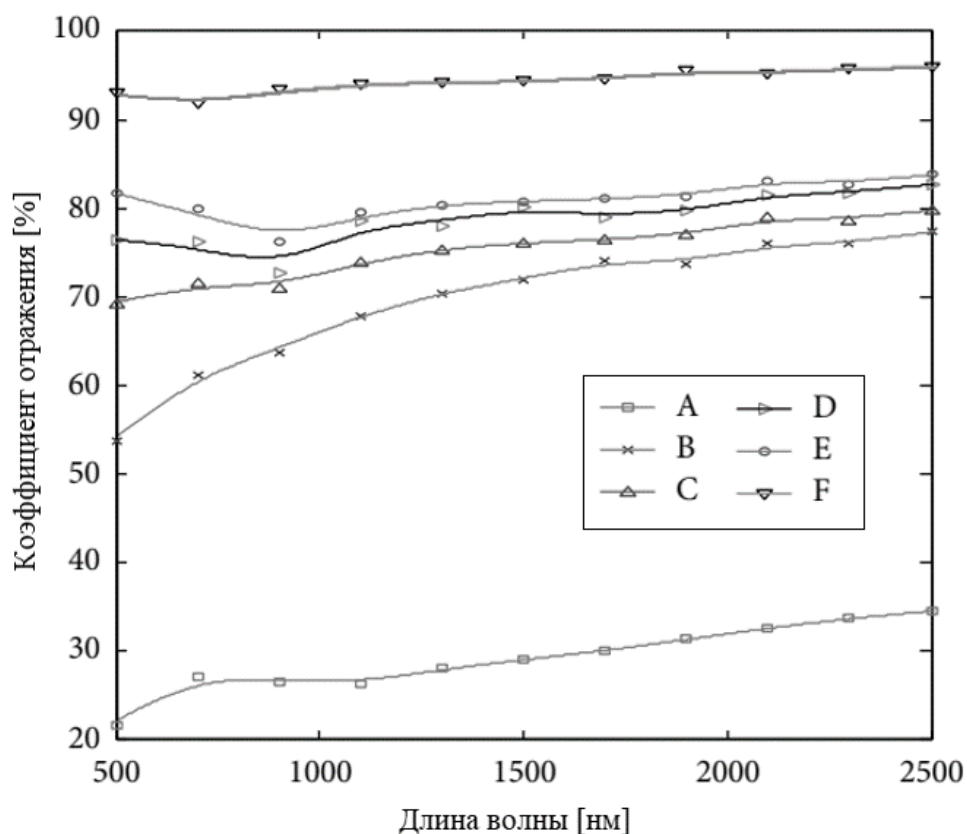


Рисунок 3.14 – Зависимости коэффициента отражения от длины волны для алюминиевых пленок различной толщины (нм): A – 12,3; B – 100; C – 136; D – 396; E – 480; F – 750 [140]

Однако, как отдельные частицы отличаются по своим свойствам от крупного объема металла, так и набор частиц может не совпадать по оптическим свойствам со слоем сплошного металла.

В работах [15, 141] показано, что в сравнении с плоской металлической поверхностью металлические порошки имеют значительно более высокий коэффициент поглощения, который обусловлен проникновением света между частицами металла и дальнейшим многократным рассеянием. Используемый авторами метод трассировки лучей довольно точно позволяет предсказывать поглощающие свойства порошков металлов, однако результаты по алюминиевым порошкам имеют значительные отклонения, авторы связывают это с наличием у частиц алюминия оксидного слоя, который для наноразмерных частиц достигает до 20 % массы. Модель распространения света в металлических порошках из

работы [17] проиллюстрирована на рис. 3.15. Очевидно, что указанная модель применима исключительно в приближении геометрической оптики, когда длина волны излучения много меньше размера частиц.

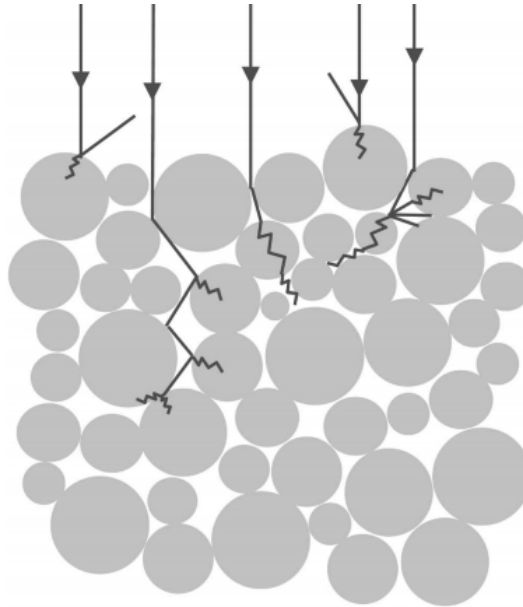


Рисунок 3.15 – Иллюстрация к модели распространения света в порошках металлов [17]

В работе [17] исследована проникаемость порошков Fe и Cu микронных размеров. Показано что чем крупнее частицы металла, тем глубже проходит свет. В работе определяются показатели поглощения по закону Бугера, для чего предварительно делаются измерения пропускания от толщины. Сравнивается проникновение излучения Nd:YAG и CO₂ лазера. Наибольшей глубиной проникновения обладает излучение Nd:YAG лазера и наиболее отражающий порошок Cu. Авторы выделяют ключевые факторы влияющие на глубину проникновения света в порошки металлов: отражающая способность, распределение размеров порошка, форма частиц порошка и длина волны ЛИ. В зависимости от распределения размеров частиц металла показатели ослабления варьируются для Cu в пределах 113–185 см⁻¹ и для Fe 91–264 см⁻¹. Данные были получены для насыпных порошков и ожидается, что показатель ослабления, как и коэффициент отражения, с увеличением плотности порошков будет изменяться.

Это должно достигаться за счет уменьшения расстояния между частицами, что повлечет за собой уменьшение количества фотонов, прошедших между частичками порошка металла. В пределе, увеличение давления прессования порошков металлов должно приводить к деформации частичек и сокращению пор вплоть до состояния, схожего с куском металла, имеющего показатель ослабления света порядка 10^6 см^{-1} (на длине волны $\lambda \approx 1 \text{ мкм}$).

Из данных работы [18] видно, что чистый порошок НП Al изменяет свое поглощение при плотности более $1,5 \text{ г/см}^3$ в пределах 0,3–0,56. Также в работе приведены SEM-фотографии поверхности прессованных порошков, на которых видно, что расстояние между частичками Al уменьшается, что неминуемо приводит к снижению проникновения света (рис. 3.16).

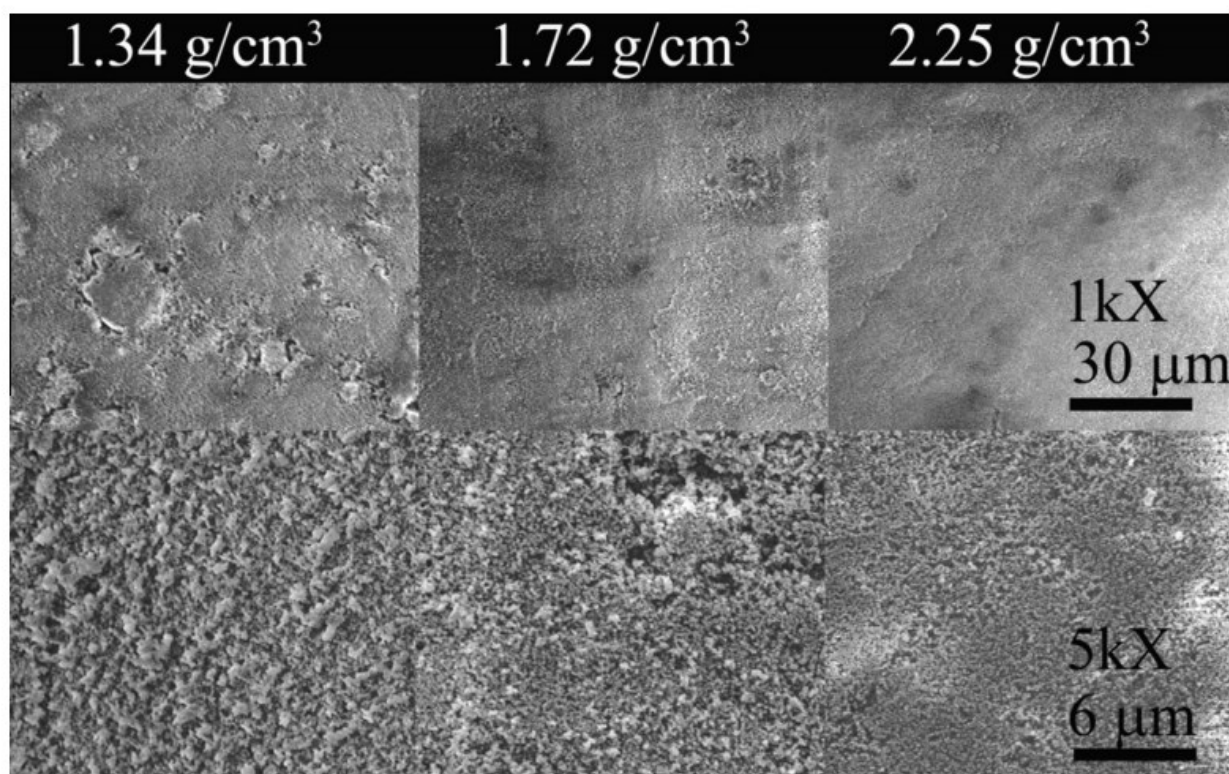


Рисунок 3.16 – SEM-фотографии наноразмерных порошков Al различной плотности [18]

Таким образом, подведем краткие итоги касаясь известной информации о порошках Al:

1. Уменьшение размера частиц порошка алюминия приводит к уменьшению рассеивающих свойств.

2. Порошки алюминия поглощают значительно больше излучения, чем алюминиевая пластина.

3. Увеличение плотности алюминиевого порошка приводит к увеличению отражения и уменьшению поглощения света. Глубина проникновения света при этом уменьшается вплоть до значений в десятки нанометров.

Эти закономерности необходимо учитывать в разработке методики определения оптических характеристик порошков Al.

3.4.1. Методические подходы к определению показателя ослабления порошка НП Al

Как показано в предыдущем разделе, ожидаемый уровень показателя ослабления насыпного металлического порошка составляет порядка 200 см^{-1} и ожидается рост этого параметра с увеличением плотности (вплоть до 10^6 см^{-1} для сплошного металла). Это означает, что необходимо изготавливать образцы толщиной менее 100 мкм, что технически сложно выполнить.

Помимо этого, для регистрации приёмником прошедшего сквозь образец излучения, необходимо достичь приемлемого значения соотношения сигнал/шум. Сложность здесь заключается в том, что изменения в образцах НП Al (поверхностное окисление) под действием ЛИ на воздухе наблюдаются уже при уровне плотности энергии ЛИ порядка $0,5 \text{ Дж/см}^2$ (чистый ПХА стабилен вплоть до 40 Дж/см^2). При такой плотности энергии ЛИ через апертуру диаметром 2 мм пройдет порядка 30 мДж (см. схему на рис. 3.5). На измеритель, после прохождения через образец, суммарно поступит менее 5 мДж (поскольку возможная толщина изготовленных образцов составит более $10l_{cp}$). Регистрация излучения столь малой энергии требует вовлечения специального оборудования и создания специфических схем регистрации.

Указанные выше причины позволяют говорить о неприменимости методики измерения показателя ослабления излучения для образцов НП Al, описанной в

п. 3.1. для образцов из порошков ПХА. По этой причине, была разработана более подходящая методика оценки показателя ослабления для образцов НП Al.

В основу методики положена плазменная абляция порошков под действием ЛИ длительностью порядка десятков нс. Излучением такой длительности образцы НП Al или же смеси ПХА/НП Al невозможно зажечь. Вместо этого происходит абляция вещества с поверхности с образованием каверны. Различие между наносекундным и миллисекундным воздействием заключается в величине теплового пробега за время воздействия $\sqrt{\alpha\tau}$, где α – коэффициент температуропроводности среды, а τ – длительность лазерного импульса (длительность воздействия). При том, что длительность воздействия различается для десяти наносекундного и миллисекундного импульсов воздействия на пять порядков, величина свободного пробега различается как минимум на два порядка. Это приводит к достижению значительного перегрева в меньшем объеме вещества для случая более короткого лазерного воздействия.

Величина характерного теплового пробега $\sqrt{\alpha\tau}$ важна с точки зрения модельных представлений о формировании разогретого объема вещества, который ограничен по глубине проникновением света и величиной пробега теплового фронта за время воздействия. Именно в этом объеме происходят все начальные реакции под воздействием ЛИ. В случае абляции коротким импульсом ожидается, что испаренный объем вещества ограничен преимущественно глубиной проникновения света.

Из результатов проведенных тепловизионных измерений (по методике, представленной в работе [142]) следует, что для прессованных образцов НП Al $\alpha \approx 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. Тогда величина теплового пробега для 1 мс составляет 10 мкм, а для 50 нс – 70 нм. Если учесть, что для прессованных образцов НП Al ожидается показатель ослабления порядка 200 см^{-1} и более, соответственно глубина проникновения света составит порядка 50 мкм и менее, то величина отвода тепла для миллисекундной длительности воздействия как минимум сопоставима с глубиной проникновения, в то время как для длительности в 50 нс – пренебрежимо мала.

Таким образом, представляется возможным провести оценку глубины проникновения света при условии пренебрежения глубиной теплового пробега за время воздействия с помощью абляции вещества образцов лазерными импульсами наносекундной длительности.

3.4.2. Лазерный абляционный метод измерения показателя ослабления НП Al

В качестве источника излучения был выбран Yb-лазер «МиниМАРКЕР 2 – М20» производства «Лазерный центр», Россия. Лазер был настроен на частоту повторения импульсов 20 кГц, длительность импульса 50 нс. Длина волны по паспорту $\lambda = 1050\text{--}1070$ нм.

На поверхности прессованного образца НП Al толщиной h формировалось лазерное пятно такого размера, чтобы плотность энергии соответствовала порогу абляции при установленной максимальной мощности лазера. С помощью программного обеспечения устанавливалось время включения ЛИ в единицах миллисекунд, по которому определялось количество импульсов лазерного воздействия N . За одну миллисекунду лазер производит 20 импульсов. Длительность включения увеличивалась, начиная с 1 мс до величины, достаточной для удаления материала таблетки спрессованного НП Al до получения сквозного отверстия. Толщина удаленного слоя Δh за один импульс облучения составляла $\Delta h = h/N$.

Эксперимент показал, что для образцов НП Al, спрессованных при давлении от 1000 до 3000 кгс/см², импульс излучения лазера удалял слой порядка 1 мкм. Принимая эту величину равной глубине проникновения света, получим показатель ослабления $k \approx 1/\Delta h = 10^4$ см⁻¹.

3.5. Оптические характеристики смесей ПХА/Al

Были рассмотрены составы ПХА/Al (60:40) с алюминием различной дисперсности. Это алюминий марок АСД-4, АСД-8, АСД-10 и наноразмерный порошок Al. Все составы прессовались в таблетки диаметром 6 мм при давлении

400 кгс/см². В таблице ниже приведены результаты измерения коэффициента отражения по методике, описанной в п. 3.1.

Таблица 3.5. Коэффициенты диффузного отражения для смесей ПХА/Аl, $P = 400$ кгс/см²

Состав	Коэффициент диффузного отражения	Характерный диаметр частиц Al, мкм
ПХА/НП Al	0,30±0,03	0,15
ПХА/АСД-10	0,47±0,01	2
ПХА/АСД-8	0,47±0,01	4
ПХА/АСД-4	0,44±0,02	10
ПХА	0,85±0,02	—

Из полученных результатов видно, что состав с НП Al имеет значительно более низкий коэффициент отражения в сравнении с составами, на основе более крупного алюминия. Это также наблюдается визуально – порошки с АСД имеют более светлый оттенок.

Рассмотрим более подробно свойства состава с НП Al. Ожидается, что оптические свойства смеси будут отличаться от оптических свойств компонентов смеси. Степень этого различия можно оценить по измерению коэффициента отражения от концентрации Al. На рис. 3.17 представлены зависимости коэффициента отражения от концентрации НП Al в смеси с ПХА для двух давлений прессования 400 и 7000 кгс/см². Для этого подготавливались образцы одинаковой массы.

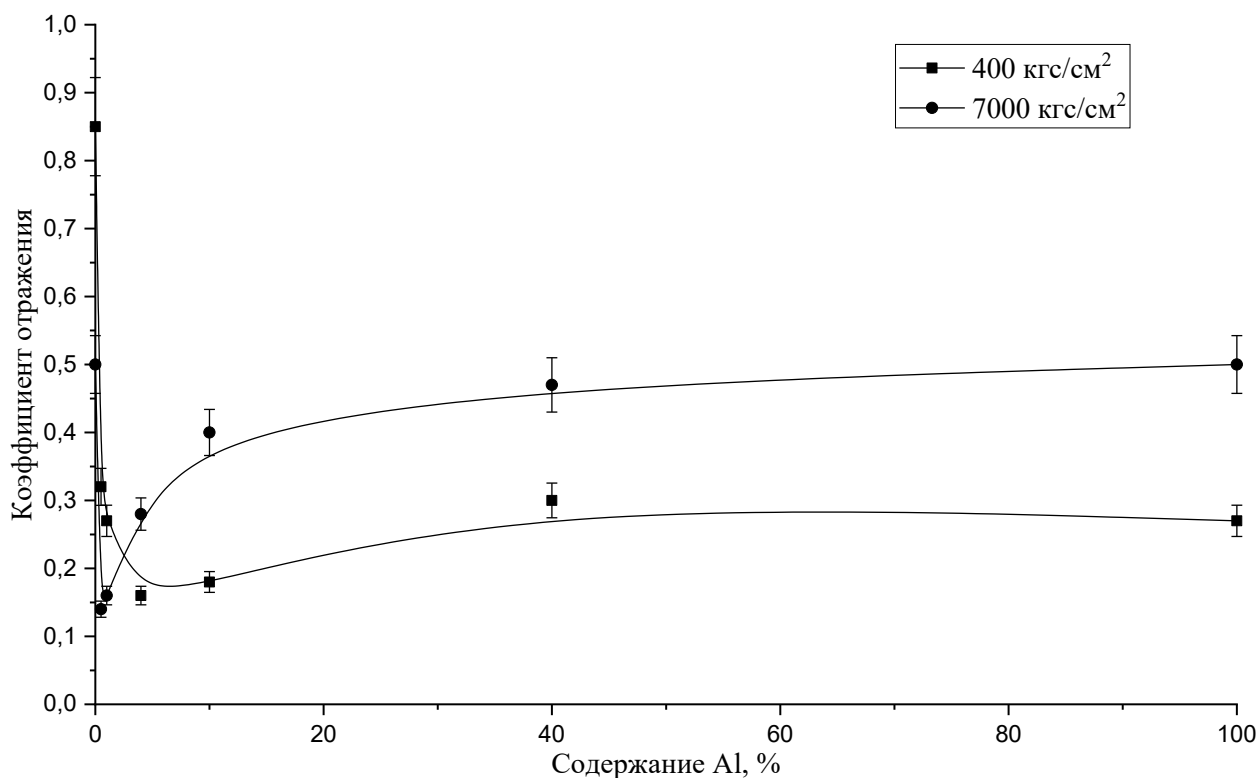


Рисунок 3.17 – Зависимости коэффициента отражения смесей ПХА/НП Al от концентрации Al при давлении прессования 400 кгс/см² и 7000 кгс/см²

По приведенным на рис. 3.17 данным, минимальный коэффициент отражения для смеси ПХА/НП Al находится в диапазоне концентраций Al 3–4 % для давления 400 кгс/см² и 0,5–1 % для давления 7000 кгс/см². Эта разница объясняется с позиции зависимости рассеивающих свойств кристаллических ДРС от давления прессования. Как было указано ранее, с увеличением давления прессования показатель рассеяния порошков ДРС снижаются, вплоть до минимальных значений, соответствующих монокристаллу. На рис. 3.17 можно наблюдать этому подтверждение: начальные значения отражения, соответствующие чистому ПХА, для двух зависимостей отличаются на 0,35. Расположение по концентрации минимумов обеих зависимостей так же связано с различием в рассеивающих свойствах. Предположительно, в этих двух точках достигается примерное равенство показателей поглощения и рассеяния. Показатель рассеяния ПХА с увеличением давления падает и малые концентрации Al создают относительно небольшой показатель поглощения (кривая 7000 кгс/см²). Для минимума другой кривой (400 кгс/см²) очевидно, что показатель поглощения будет больше за счет

большей концентрации Al, однако и показатель рассеяния будет больше за счет меньшего давления. При этом уровень отражения для обеих точек практически одинаков, что говорит об одинаковом соотношении показателей рассеяния и поглощения.

Судя по приведенным зависимостям, даже небольшое увеличение концентрации Al до 0,5 % приводит к резкому падению отражения. После достижения минимума отражения происходит рост при обоих давлениях прессования. Это говорит о том, что с увеличением содержания Al происходит смена механизма отражения. По всей видимости, даже малое число частиц Al резко снижает общую освещенность в матрице ПХА за счет поглощения, что снижает и общий выход диффузного излучения из слоя прессованной смеси. Однако, сами частицы алюминия, не являются исключительно поглощающими. Представив ситуацию, в которой увеличение концентрации алюминия доводится до предела – 100 %, мы получим среду, лишенную внутреннего рассеяния за счет преломления прозрачной средой.

Другими словами, происходит переход механизма отражения от обусловленного рассеянием прозрачными кристаллами к отражению металлической поверхностью. Проверить эту гипотезу удалось в ходе сравнения зависимостей коэффициентов отражения от величины давления прессования (рис. 3.18) для чистого ПХА, смесей ПХА/НП Al (60:40) двух фракций ПХА (ПХА80 и ПХА40). Из рисунка видно, что зависимость для чистого ПХА падающая, что объясняется увеличением прозрачности прессованного порошка ПХА за счет объединения кристаллов и снижения рассеивающих свойств, при этом чистый порошок Al ведет себя абсолютно иначе. Это говорит о базовом различии механизмов отражения в чистых компонентах.

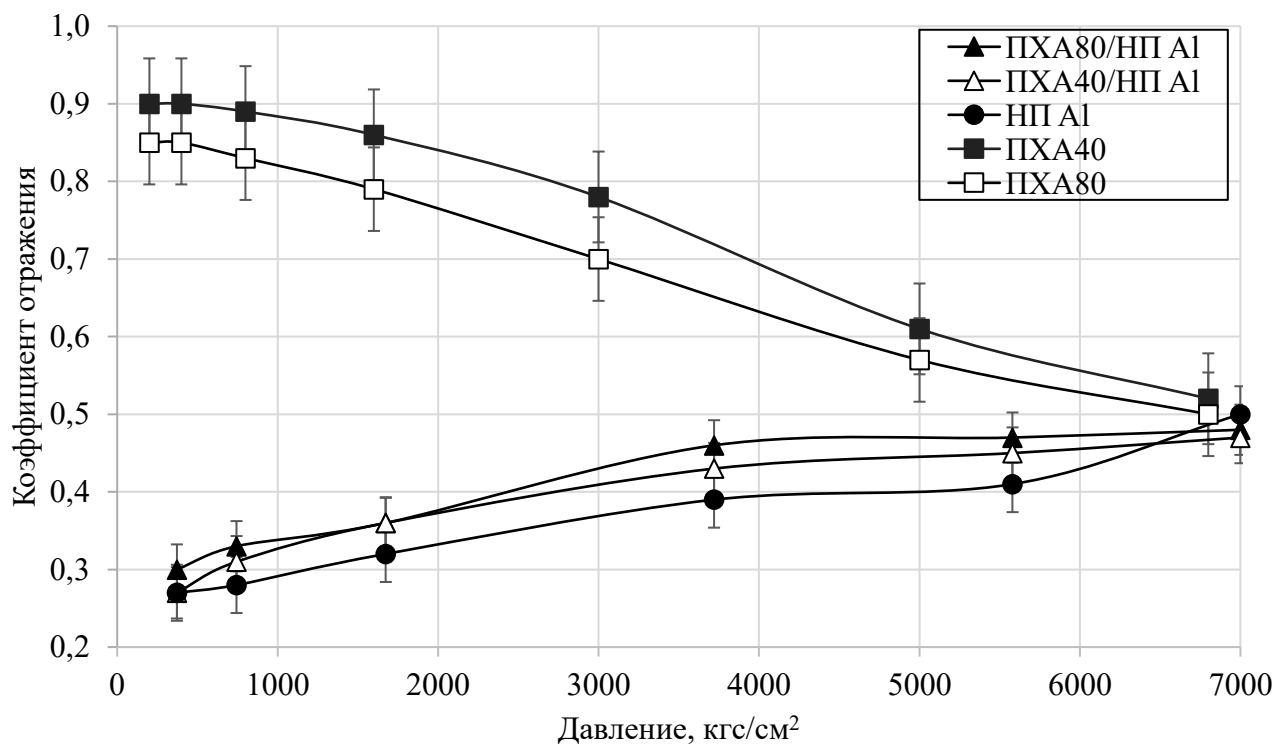


Рисунок 3.18 – Зависимости коэффициента отражения от давления прессования для образцов чистого ПХА80 и ПХА40; чистого НП Al и двух смесей 60:40 ПХА/НП Al, в которых взят ПХА80 и ПХА40

По представленным на рис 3.18 видно, что чистый порошок НП Al и смесь ПХА80/Al практически не различаются. Кривые для смеси ПХА80/Al и ПХА40/Al так же практически не различаются, что наталкивает на вывод об отсутствии значимого вклада в отражающую способность более мелкого порошка ПХА40, хотя в чистом виде такой порошок рассеивает, а значит и отражает излучение в большем количестве по сравнению с более крупным порошком ПХА80.

Таким образом видно, что для смесей (с концентрацией алюминия более 5 %) механизм отражения в большей степени связан с отражающими свойствами алюминия.

3.6. Модель взаимодействия лазерного излучения со смесью ПХА/НП Al

На основании данных из предыдущих разделов этой главы можно заключить, что для смеси 60:40 ПХА/НП Al вклад Al в отражение превалирует над вкладом

ПХА. Рассматривая ситуацию с изменением концентрации Al в пределе очевидно, что чистый ПХА имеет отражение, обусловленное многократным преломлением на кристаллах, а чистый Al имеет отражение, обусловленное металлическим отражением.

Рассмотрим состав ПХА/НП Al в соотношении 60:40 массовых частей. В 1 г смеси будет 0,4 г Al. Зная плотность Al равную $2,7 \text{ г/см}^3$ и средний размер частиц Al равный 150 нм получим что в 1 г смеси содержится порядка $15 \cdot 10^{12}$ частиц. Суммарный объем смеси массой 1 г без пор равен $0,4 \text{ см}^3$. При равноудаленном распределении частиц Al, каждая из них будет заключена в пространстве объемом $2,7 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3$. Размер стороны куба такого объема равен $3 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ или 300 нм. Получается, что между частицами в пределе расстояние будет порядка размера самих частиц 150 нм. В реальном случае частицы Al будут заполнять промежутки между частицами ПХА, тем самым расстояние между частицами Al внутри такого промежутка будет еще меньше. Для ЛИ с длиной волны 1060 нм такие расстояния не позволяют пройти фотону между частицами, не взаимодействуя с ними.

Попробуем оценить среднее расстояние между частицами в порошке Al от концентрации частиц. Плотность алюминия составляет 2700 кг/м^3 , однако с учетом того, что частицы имеют сферическую форму, то максимальная плотность такого плотноупакованного порошка металлических частиц без деформации составляет 0,52 от плотности сплошной среды $0,52 \cdot 2700 = 1404 \text{ кг/м}^3$, что подтверждается измерениями плотности от давления (рис. 2.9).

Ниже (рис.3.19) представлена зависимость расстояния между частицами в самом простом случае, когда все частицы одного диаметра 150 нм. Три кривых соответствуют различному объему вещества (в относительных единицах), при одной и той же массе т.е. различной пористости.

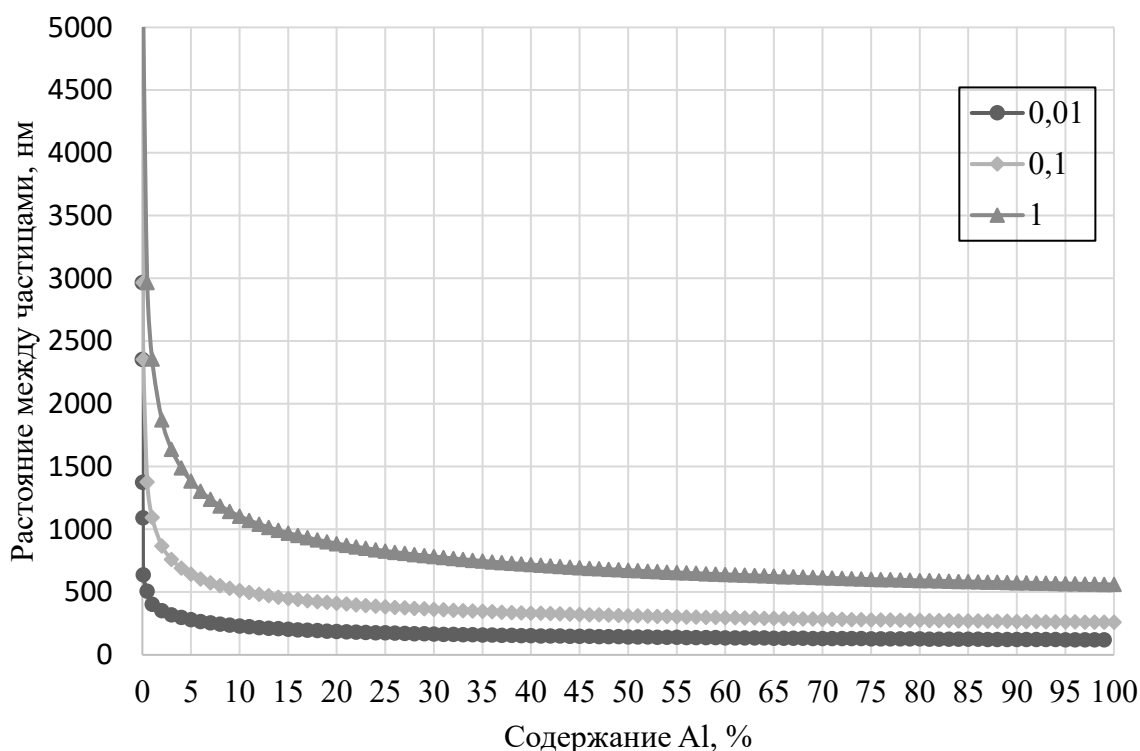


Рисунок 3.19 – Среднее расстояние между сферическими частицами Al от концентрации для трех значений объема (в отн. ед.) при неизменной массе

Из рис. 3.19 видно, что наибольшее падение расстояния между частицами происходит на нескольких первых процентах концентрации Al. Дальнейший рост концентрации не приводит к значительному снижению расстояния между частицами.

Таким образом, стоит рассматривать переход от взаимодействия ЛИ одной изолированной частицей к взаимодействию со слоем металла на поверхности образца. Известно, что область воздействия фотона размыта, что объясняется с точки зрения корпускулярной теории принципом неопределенности Гейзенберга и с точки зрения классической теории – принципом Гюйгенса–Френеля [143]. Тем самым, рассмотрение изолированной частицей в чистом виде имеет смысл в случае, если в области воздействия фотона наблюдается только одна частица. По вышеуказанным принципам область воздействия фотона примерно равна его длине волны.

При используемых значениях плотности образцов происходит достижение линейного участка изменения расстояния между частицами от концентрации при

5–10 %, что соответствует концентрациям Al, при которых происходит выход зависимостей коэффициента отражения на постоянный уровень.

Стоит заключить что зависимости, представленные на рис. 3.17 можно объяснить следующим образом: падение отражения в области низких концентраций связано с вкладом поглощения единичными частицами Al. Переход падения в рост отражения связан с резким уменьшением расстояния между соседними частицами алюминия, что приводит к их групповому взаимодействию с ЛИ. Выход на постоянный уровень связан с тем, что при определенных промежутках менее длины волны излучения, частицы взаимодействуют с излучением уже групповым образом и дальнейшее их сближение практически не оказывает влияния.

Как было сказано выше, проницаемость излучением отдельных частиц и металлического слоя резко разнятся. Подобное резкое изменение оптических свойств мы можем наблюдать на рис. 3.17. При достижении определенной концентрации частиц достигается режим группового взаимодействия, что не может не повлечь за собой снижение глубины проникновения света. В пределе, как было описано выше, глубина проникновения для длины волны излучения 1060 нм достигает порядка 14 нм для сплошного слоя Al. И основываясь на стабильности коэффициента отражения от концентрации стоит принять что глубина проникновения света при 40 % содержания Al будет соизмерима с глубиной проникновения света в образце из чистого НП Al. Исходя из проведенных измерений (п. 3.4.) глубины проникновения излучения в образцы чистого НП Al для диапазона давлений 1000–3000 кгс/см² показатель поглощения составляет 10⁴ см⁻¹ что соответствует глубине проникновения порядка 1 мкм, а значит и для состава ПХА/НП Al (40 % и более массового содержания Al) глубина проникновения света будет приблизительно той же.

При испытании прессованных образцов ПХА/НП Al под действием ЛИ длительностью импульса порядка 10⁻⁸ с наблюдается осветление поверхности без значительного заглубления, что соотносится с измеренной глубиной проникновения порядка 1 мкм. В это же время под действием ЛИ с длительностью

импульса 10^{-3} с при отказе наблюдается значительный выброс вещества с поверхности с образованием каверн. Отсюда следует, что глубина зоны реакции определяется преимущественно теплоотводом, а не проникновением света. К тому же, при длительности импульса 10^{-3} с, глубина проникновения значительно меньше глубины зоны прогрева за время воздействия.

При миллисекундном воздействии ниже порогового уровня наблюдается образование мелких ($\sim 50\text{--}100$ мкм) каверн на поверхности таблетки, предположительно в местах расположения кристаллов ПХА, вышедших к поверхности (рис. 3.20). На фотографиях видно, что поверхность образца неоднородна по оттенку. Судя по всему, более темные области соответствуют кристаллам ПХА, расположенным у поверхности и покрытые более тонким слоем Al.

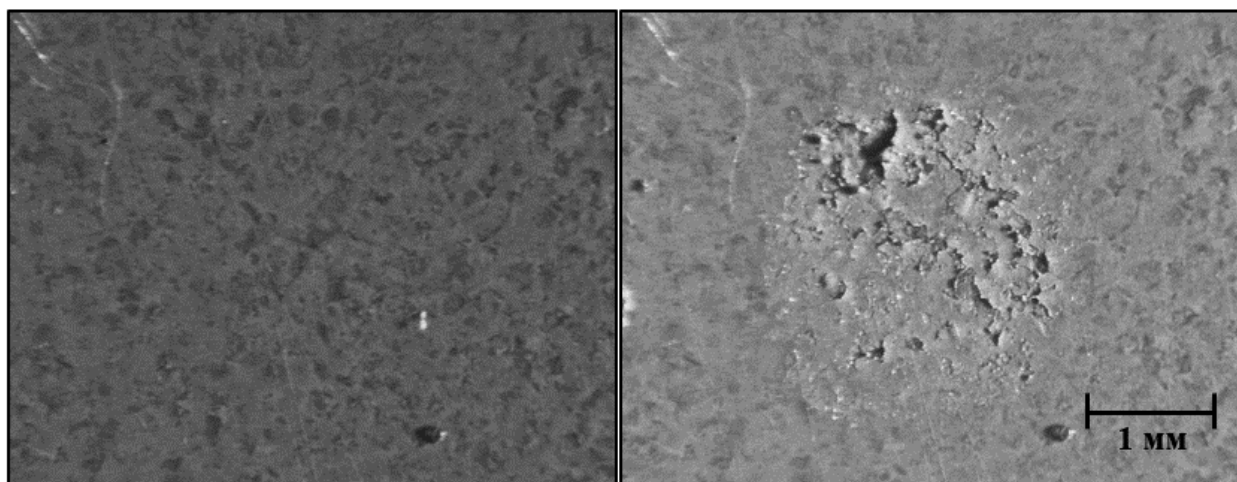


Рисунок 3.20 – Фотография поверхности образца 60:40 ПХА/НП Al до лазерного воздействия (слева) и после (справа) импульсом длительностью 10^{-3} с

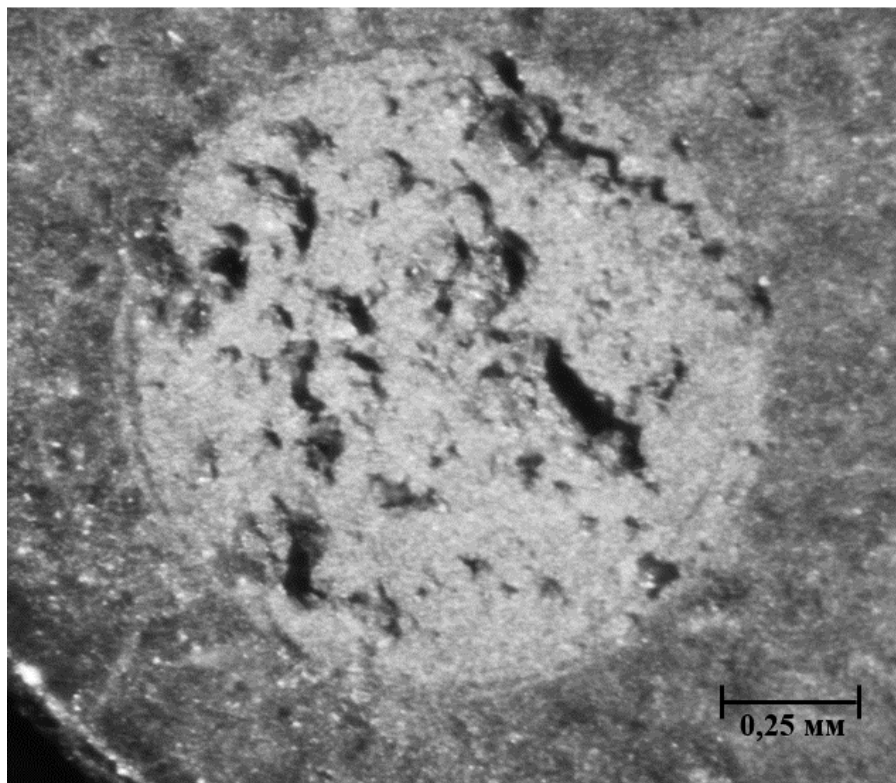


Рисунок 3.21 – Фотография поверхности образца смеси 60:40 ПХА/НП АІ после серии лазерных импульсов длительностью 10^{-9} с

Модель взаимодействия ЛИ со смесью ПХА/НП АІ представляется следующим образом. При концентрации АІ более 10 % реализуется поглощение слоем частиц АІ, который передает теплоту прозрачным кристаллам ПХА. Разогрев кристаллов ПХА приводит к образованию жидкой фазы, которая, контактируя с разогретыми частицами АІ, приводит к зажиганию. Отсюда следует, что зажигание начинается из нескольких областей внутри лазерного пятна на поверхности образца, в зоне расположения кристаллов ПХА на оптимальной глубине, где нижние слои НП АІ разогреты до некоторой температуры, достаточной для зажигания ПХА. В случае расположения кристалла ПХА на поверхности (покрывающий слой НП АІ порядка длины волны ЛИ) происходит разогрев частиц АІ под кристаллом. Это подтверждается экспериментом по воздействию на открытую поверхность излучением Nd-лазера длительностью 10 нс, при котором с поверхности вырываются кристаллы ПХА (рис. 3.21) образовавшейся из АІ частиц плазмой.

3.7. Основные результаты и выводы по третьей главе

1. На основании экспериментальных исследований показано, что порошки ПХА проявляют типичные свойства для ДРС: с увеличением давления прессования и размеров кристаллов коэффициент отражения уменьшается.

2. На основании проведенного моделирования распространения света в ДРС методом Монте-Карло установлена связь между величиной коэффициента диффузного отражения и показателем ослабления в среде.

3. Разработана методика определения показателей рассеяния и поглощения в образцах чистого ПХА на основании легко измеряемых параметров: коэффициента диффузного отражения и коэффициента пропускания по полному пучку. Достоверность методики подтверждается из сравнения с результатами эксперимента по пропусканию прямого пучка через образцы ПХА и литературными данными.

4. Разработана методика определения показателя поглощения прессованных образцов НП Al на основе лазерной абляции. В диапазоне давлений прессования от 1000 до 3000 кгс/см² определен показатель поглощения $\mu = 10^4 \text{ см}^{-1}$ (длина волны $\lambda = 1060 \text{ нм}$).

5. Показано, что увеличение коэффициента отражения образцов НП Al с увеличением давления прессования связано с изменением структуры поверхности образцов и переходе от взаимодействия с отдельными частицами к взаимодействию со сплошным металлическим слоем.

6. Показано, что оптические характеристики прессованных образцов НП Al аналогичны характеристикам смеси ПХА/НП Al при массовой концентрации НП Al более 25 %. Это позволяет использовать оптические характеристики (коэффициент отражения, глубину проникновения излучения в образец, показатель поглощения) НП Al для смеси ПХА/НП Al (60:40) в оценках нагрева и испарения слоя.

ГЛАВА 4. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАДАЧИ РАЗОГРЕВА СМЕСИ ПХА/НП Al ИМПУЛЬСОМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Как было показано в предыдущей главе, область воздействия ЛИ на прессованные образцы ПХА/НП Al ограничена размерами лазерного пучка на поверхности образца, глубиной проникновения света в глубь образца и длиной теплового пробега $\sqrt{\alpha t}$ за время лазерного импульса. Для случая зажигания образцов с открытой поверхности отвод тепла в воздух можно считать пренебрежимо малым в сравнении с отводом тепла в самом образце. Однако для случая полного теплового контакта поверхности образца с ПММА необходимо произвести оценки доли тепла, отводимой из приповерхностного слоя, а также оценки положения зоны химической реакции (глубины залегания зоны химической реакции).

Из проведенной в работе [144] оценки следует, что температура на границе раздела должна уменьшаться в $1+K_E$ раз по сравнению с температурой поверхности в отсутствие пластины ПММА, где $K_E = \frac{\sqrt{\lambda_1 \rho_1 c_1}}{\sqrt{\lambda_2 \rho_2 c_2}}$; $\sqrt{\lambda \rho c}$ – тепловая активность среды; индекс 1 относится к ПММА, индекс 2 – к ПХА/Al. При этом максимум температуры должен сдвигаться вглубь смесового состава.

Приближенная оценка для $\mu \rightarrow \infty$ дает $1+K_E = 1,9$, т.е. покрытие пластиной ПММА может уменьшить температуру поверхности смеси (с учётом френелевских потерь на передней поверхности пластины) почти в 2 раза.

Для более точной оценки температуры на границе раздела сред, температуры в максимуме нагрева и положения максимума по отношению к границе раздела проведено численное решение задачи нагрева двухслойной системы.

Модель нагрева представлена на рис. 4.1. Примем, что поглощения лазерного излучения в ПММА не происходит (поскольку показатель поглощения ПММА $\mu < 0,1 \text{ см}^{-1}$), поэтому нагрев пластины ПММА происходит только от контакта с поглотителем по теплопроводностному механизму. Весь тепловой поток перехватывается слоем ПХА/НП Al. Решение задачи возможно в одномерном

приближении поскольку величина теплового пробега за время воздействия $\sqrt{\alpha t}$ много меньше диаметра лазерного пятна. Теплоприход от химической реакции отсутствует, т.е. смесь ПХА/НП АІ принимается инертной. Прижатие поверхности образца к ПММА обеспечивает идеальный тепловой контакт по границе раздела сред. Условно это соответствует давлениям прижатия пластины ПММА к поверхности смеси, обеспечивающим плотности, соответствующие области плотности от 900 кг/м^3 до 1200 кг/м^3 на рис. 2.13. Для случая воздействия на образец с открытой поверхности величина температуропроводности α воздуха принималась равной нулю. Начальная температура принималась равной 0°C .

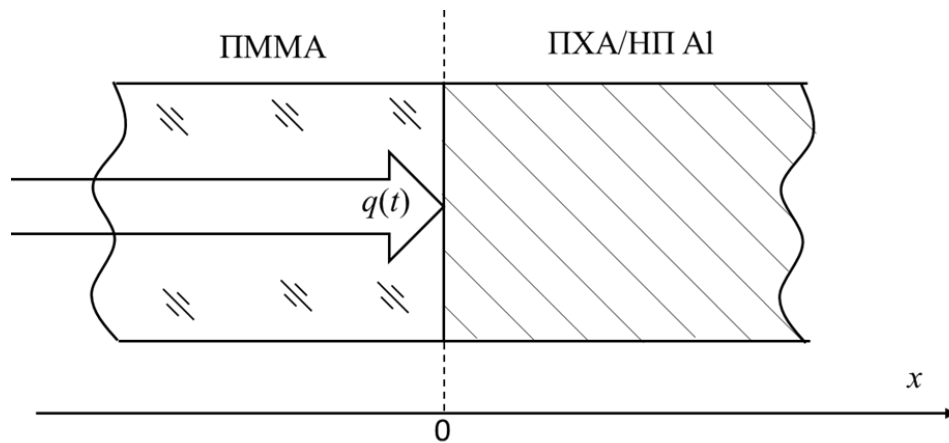


Рисунок 4.1 – Модель нагрева прессованного образца смеси ПХА/НП АІ в тепловом контакте с пластиной ПММА при облучении тепловым потоком $q(t)$

Математическая постановка задачи с учетом вышеизложенных допущений имеет вид:

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \alpha_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}, -\infty < x < 0, t > 0, \quad (17)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial t} = \alpha_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \frac{q(t)\mu}{c_2\rho_2} e^{-\mu x}, 0 < x < \infty, t > 0, \quad (18)$$

$$T_1(x, 0) = T_2(x, 0) = T_0, \quad (19)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(0, t)}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2(0, t)}{\partial x}, \quad (20)$$

$$T_1(0, t) = T_2(0, t), \quad (21)$$

$$\frac{\partial T_1(-\infty, t)}{\partial x} = \frac{\partial T_2(\infty, t)}{\partial x} = 0, \quad (22)$$

где T – температура; x – координата оси, проходящей через оба слоя, перпендикулярно поверхностям; α – коэффициент температуропроводности; q – тепловой поток; c – удельная теплоемкость; ρ – плотность; μ – показатель поглощения.

Система уравнений (17–18) с начальными и конечными условиями (19–22) решалась численно по явной разностной схеме для трех различных значений показателя поглощения смеси μ (1000; 3700; 10 000 см^{-1}). Выбор обусловлен приблизительными оценками из литературных данных (1000 см^{-1} , см. п. 3.4.), теоретической оценкой (3700 см^{-1} , см. таблицу 2.3) и экспериментальными данными (10⁴ см^{-1} , см. п. 3.2.2). Шаг по координате h выбирался равным $0,1 \cdot \sqrt{\alpha \tau}$, а по времени l_t из соотношения $\alpha_2 \cdot l_t / h^2 \leq 0,1$. Длительность импульса воздействия $\tau_u = 10^{-3}$ соответствовала условиям эксперимента.

Решение системы сводилось к нахождению пространственного распределения температурных профилей нагрева смеси при различных показателях поглощения μ . При этом в условиях открытой поверхности принималось $\alpha_l = 0$. Коэффициент температуропроводности для смеси α_2 определялся с помощью тепловизионного оборудования. Другие теплофизические константы взяты из литературы. $\alpha_1 = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$; $\alpha_2 = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$; $c_2 = 1000 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; $\rho_2 = 1400 \text{ кг}/\text{м}^3$; $c_1 = 1420 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; $\rho_1 = 1188 \text{ кг}/\text{м}^3$. Плотность энергии ЛИ на поверхности смеси $H_n = 2,5 \text{ Дж}/\text{см}^2$ (плотность мощности $q_n = 2,5 \cdot 10^3 \text{ Вт}/\text{см}^2$) соответствовала экспериментальным значениям области плотности от 900 $\text{кг}/\text{м}^3$ до 1200 $\text{кг}/\text{м}^3$ на рис. 2.13.

Результаты расчета приведены на рис. 4.2. Видно, что зона максимального нагрева в открытом образце примыкает к поверхности. Температурный профиль в этом случае можно описать известным соотношением (при $\mu \rightarrow \infty$ без учета светорассеяния):

$$\Delta T(x, \tau) = \frac{A \cdot q_n \cdot 2\sqrt{\alpha \tau_n}}{\lambda_T} \cdot \text{ierfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_2 \tau_n}} \right) \quad (23)$$

Видно также, что при $\mu = 10^4 \text{ см}^{-1}$ отношение температур на поверхности образца для открытого и закрытого случаев составляет 1,72, что близко к оценке при $\mu \rightarrow \infty$.

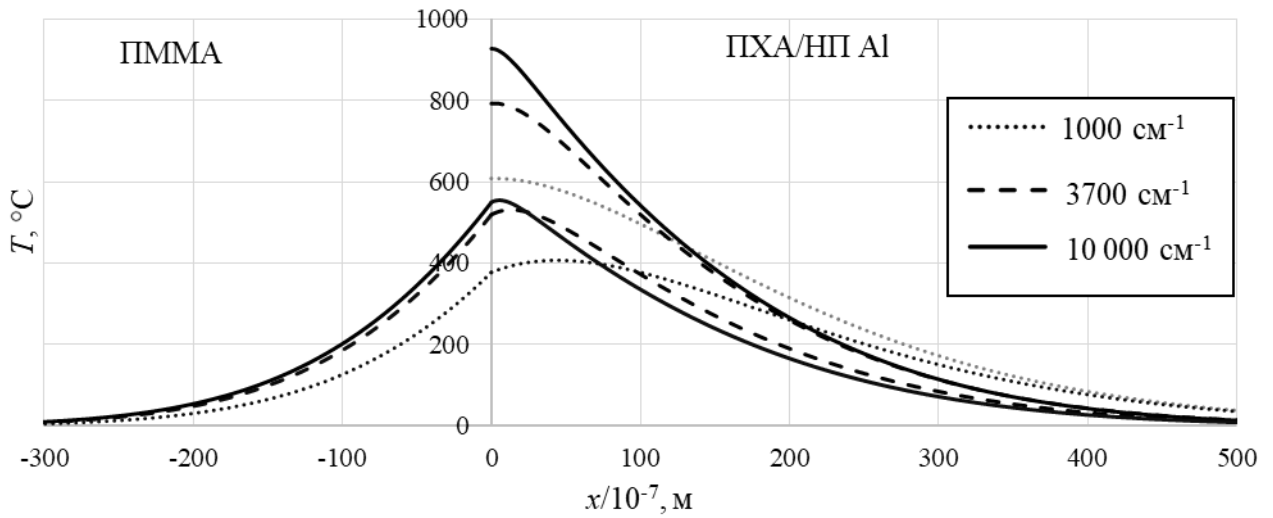


Рисунок 4.2 – Температурные профили нагрева двухслойной системы ПММА – ПХА/НП Аl для $\mu = 1000 \text{ см}^{-1}$, 3700 см^{-1} , $10\,000 \text{ см}^{-1}$

В случае прижатия входного окна с образованием идеального теплового контакта температура на границе раздела уменьшается на 400 градусов, а максимум температуры нагрева также уменьшается (на 380 градусов). Кроме того, максимум нагрева смещается вглубь смеси и это смещение тем больше, чем меньше μ . Также видно, что при $\mu = 1000 \text{ см}^{-1}$ максимум нагрева находится на расстоянии от границы раздела сред $x_1 = 5 \text{ мкм}$, а при $\mu = 10^4 \text{ см}^{-1}$ – на расстоянии $x_2 = 1 \text{ мкм}$. Перечисленные факторы определяют температуру, ширину и местоположение зоны химической реакции. В нашем случае прикрытие поверхности пластинкой ПММА приводит к резкому падению температуры нагрева как на границе раздела ПММА–смесь, так и в зоне химической реакции, что приводит к падению реакционной способности теплового очага и для выполнения критических условий в зоне зажигания смеси [32] необходимо повышение плотности энергии излучения H_{II} , что и наблюдается в эксперименте.

Очевидно, что при прочих равных условиях определяющим величину порога зажигания фактором является (при идеальном тепловом контакте) тепловая

активность прозрачного покрытия. Для проверки данного предположения поставлен контрольный эксперимент, в котором определен порог зажигания при замене ПММА на стекло М4, обладающее большей тепловой активностью ($590 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{с}^{0,5})$ для ПММА и $1049 \text{ Дж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К} \cdot \text{с}^{0,5})$ для М4). Порог в этом случае вырос на 22 % и составил $3,2 \text{ Дж}/\text{см}^2$, при плотности образцов $1400 \text{ кг}/\text{м}^3$. Нелинейный характер зависимости увеличения порогов от величины падения температуры вполне объясняется с позиции классических представлений о тепловом взрыве, а именно критическим параметром Франк-Каменецкого, в котором достижимость критических условий теплового очага определяется не только его температурой, но и размером [32]. Таким образом можно констатировать, что при закрытии поверхности прозрачным диэлектриком с идеальным тепловым контактом порог зажигания увеличивается за счет теплоотвода в диэлектрик, причем тем больше, чем больше тепловая активность покрытия.

4.1. Описание феноменологической модели зажигания смеси ПХА/НП АІ лазерным излучением

При пороговых уровнях лазерного воздействия создается плоский очаг, характеризующийся теплопроводностной разгрузкой как вглубь образца (открытая поверхность), так и в прижатый ПММА (зажигание с закрытой поверхности). На рис 4.3 выделены 3 характерных области реализации процесса зажигания. В области I ($320\text{--}900 \text{ кг}/\text{м}^3$) наблюдается заметное увеличение порога зажигания в закрытой мишени с увеличением плотности образцов. Напомним, что это увеличение плотности достигается путем увеличения давления прижатия прозрачной пластины из ПММА. Это означает, что с увеличением плотности достигается рост теплового контакта на границе раздела сред вплоть до близкого к идеальному при приближении к правой границе области I ($\sim 900 \text{ кг}/\text{м}^3$). Здесь превышение порога в случае закрытой мишени над порогом зажигания с открытой поверхности (при одинаковой плотности) составляет $\sim 2,3$ раза. На левой границе области I ($\sim 300 \text{ кг}/\text{м}^3$) тепловой контакт предположительно минимален, пластина

ПММА не отводит теплоту от смесового состава, а только препятствует доступу атмосферы к поверхности образца, роль которой в процессе зажигания незначительна (рис. 2.15). Таким образом, условия зажигания в этой точке практически одинаковы в обоих случаях и, следовательно, наблюдаются примерно одинаковые пороги ($\sim 0,75 \text{ Дж/см}^2$).

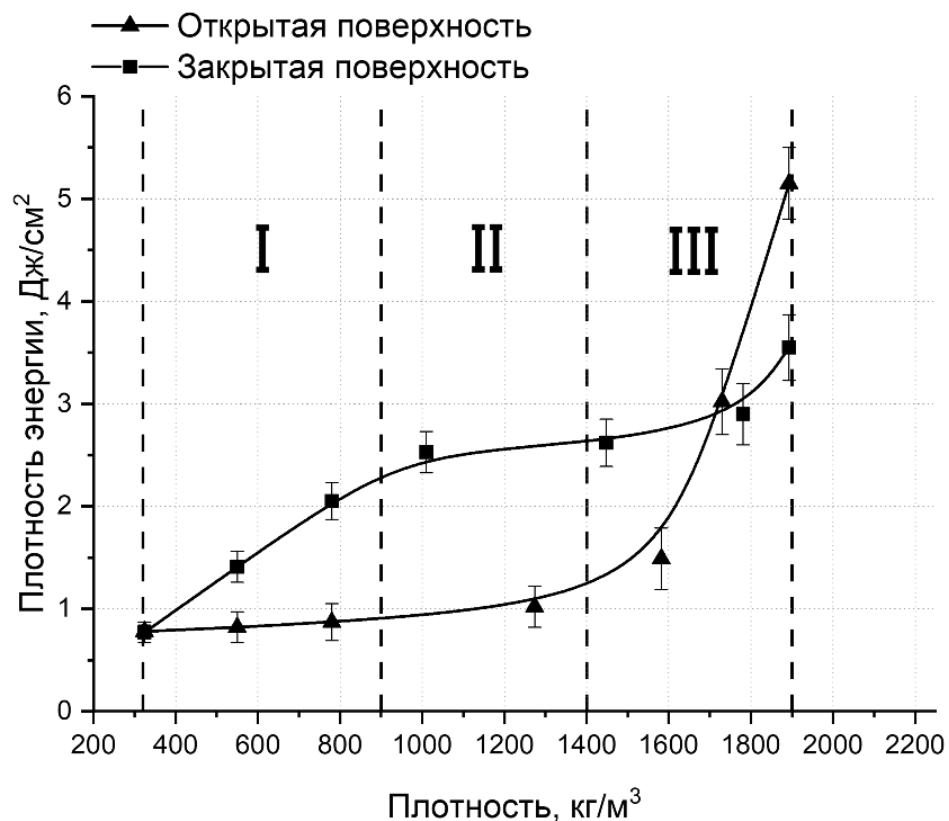


Рисунок 4.3 – Зависимости порогов зажигания прессованных смесей ПХА/НП А1 от плотности образцов при зажигании через открытую поверхность на воздухе и через закрытую поверхность капсулой ПММА

В области плотности II ($900\text{--}1400 \text{ кг/м}^3$) тепловой контакт на границе раздела можно считать постоянным, практически идеальным и не зависящим от давления прижатия ПММА. Небольшой рост порогов для открытой и закрытой поверхности связан с увеличением теплопроводности смеси, что приводит к росту теплового потока в образец и к понижению температуры разогретого приповерхностного

(около 10–20 мкм) слоя (рис. 4.2). По этой причине отношение порогов в закрытой и открытой мишенях в области II примерно одинаково.

Значительные изменения поведения смеси в области III (1400–1900 кг/см³) подлежат дальнейшему изучению. Предположительно в этой области происходит изменение поверхностной структуры образцов, что наблюдается в появлении на поверхности металлического блеска (см. п. 2.9.). Достижение таких плотностей сопряжено со значительными значениями давления прессования, что ставит под вопрос способность ПММА формировать гладкую поверхность смеси ПХА/НП Al и тем самым, возможно, создаются различные условия при воздействии с открытой и закрытой поверхности. Но даже без учета закрытия поверхности факт резкого роста порогов зажигания открытого состава представляет интерес к дальнейшему исследованию. Дополнительно подтверждено, что рост порогов также связан с ростом оттока тепла в образец (на основе тепловизионных измерений для плотностей 1400, 1585, 1710 кг/м³ температуропроводность составляла $2,78 \cdot 10^{-7}$, $3,12 \cdot 10^{-7}$ и $3,27 \cdot 10^{-7}$ м²/с соответственно).

Приведенные рассуждения справедливы в приближении инертной среды. Возникает вопрос их применимости в случае нагрева среды химически активной. Для этого необходимо предположить, что вплоть до окончания лазерного воздействия (~1 мс) скорость химической реакции незначительна, так что смесь можно условно считать инертной. Такое представляется возможным, особенно в таких двухкомпонентных составах, как ПХА/Al, где дисперсность компонентов сильно различается (на несколько порядков). Данные кинетических характеристик развития процесса (вспышки свечения или в конце лазерного импульса или значительно после его окончания, таблица 2.5) указывает на возможность подобной интерпретации экспериментальных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К основным результатам и выводам работы относится следующее:

1. Разработана методика экспериментальных и теоретических исследований, а также разработан экспериментальный комплекс в соответствии с поставленными задачами и целью работы. Показано, что ключевым параметром для построения модельных представлений о процессе зажигания является энергетический порог зажигания.

2. Экспериментально определены энергетические пороги зажигания (открытая поверхность образцов) и пороги взрывного разложения (закрытая поверхность), а также кинетические характеристики процесса химического разложения смесевых составов ПХА/Al в широком диапазоне давлений прессования (от насыпной плотности 320 кг/м^3 до 1900 кг/м^3).

3. Экспериментально установлено, что пороги зажигания возрастают с увеличением плотности смеси ПХА/НП Al, причем в диапазоне плотности от 320 до 1700 кг/м^3 в условиях закрытой поверхности пороги значительно выше, чем в условиях открытой поверхности, а при плотностях свыше 1700 кг/м^3 наблюдается обратная ситуация. Установлено, что состав газа окружающей образец атмосферы не оказывает влияния на пороги зажигания. На основании обобщения результатов экспериментальных и теоретических исследований разработан механизм процесса зажигания, объясняющий такое поведение состава ПХА/НП Al, а именно: повышение порога зажигания при закрытии облучаемой поверхности пластиной ПММА связан со значительным оттоком тепла из приповерхностной зоны; при плотностях свыше 1700 кг/м^3 повышение порога с увеличением плотности образцов в условиях зажигания с открытой поверхности связано с повышением коэффициента отражения поверхности образцов по отношению к ЛИ в связи со структурной перестройкой приповерхностного слоя в процессе прессования.

4. Определены оптические и теплофизические характеристики прессованных порошков ПХА, Al и их смесей (различной дисперсности) при различных давлениях прессования. Разработана методика и экспериментальная установка для

определения показателей рассеяния β для ПХА ($\sim 100\text{--}200\text{ см}^{-1}$). Было установлено, что оптические характеристики прессованного порошка НП Al аналогичны характеристикам смеси ПХА/НП Al (60:40). Основываясь на этом, была разработана методика определения показателя поглощения μ для порошков НП Al путем испарения слоя вещества лазерными импульсами в близком к адиабатическому режиму ($\mu \approx 10^4\text{ см}^{-1}$).

5. На основании проведенного численного моделирования задачи распространения света в среде методом Монте-Карло и экспериментальных исследований выявлена связь между показателем рассеяния β и коэффициентом диффузного отражения прессованных образцов порошка ПХА с различной концентрацией добавок Al. Разработана методика определения величины μ и β для ДРС по легко измеряемым экспериментально величинам коэффициента отражения и пропускания.

6. С учетом определенных в работе значений μ и β для смеси ПХА/НП Al проведено моделирование и численный расчет профилей нагрева приповерхностного слоя в условиях открытой и закрытой поверхности. Показано, что покрытие поверхности, при идеальном тепловом контакте, уменьшает температуру нагрева на границе раздела в $1+K_E$ раз ($K_E = \frac{\sqrt{\lambda_1 \rho_1 c_1}}{\sqrt{\lambda_2 \rho_2 c_2}}$ – отношение тепловых активностей двух сред). При этом максимум нагрева смещается в глубь с уменьшением величины μ .

Рекомендации и перспективы дальнейшего развития работы

Во-первых, представляется необходимым провести подбор материала вместо используемого ПММА для накрывающей пластины исследуемого состава. Если материал будет обладать достаточной прочностью, то будет возможно при высоких давлениях создать поверхность той же структуры, что и для открытого образца. Это позволит уточнить пороги зажигания с закрытой поверхности в области плотности более 1400 кг/м^3 .

Во-вторых, хотя в работе и приведен пример замены ПММА на стекло М4, но желательно бы получить всю кривую и для нескольких материалов. Особый интерес представляется в идеальном случае, когда материал не будет отличаться по теплофизическим характеристикам от воздуха, но будет способен сдерживать газодинамическую разгрузку. Подобное представляется возможным при зажигании открытых образцов в условиях повышенного давления в несколько десятков атмосфер. Предположительно это должно привести к достижению тех же порогов зажигания что у открытых образцов в нормальных условиях, тем самым подтверждая гипотезу о повышении порогов зажигания с закрытой поверхности за счет увеличения теплового контакта и отвода тепла в накрывающую поверхность. К тому же, указанный выше опыт еще раз подтвердит отсутствие газодинамической разгрузки в момент зажигания.

В-третьих, идея увеличения чувствительности смеси ПХА/Al с уменьшением размера дисперсности компонентов в данной работе получила ограниченное развитие. И хотя показано, что уменьшение среднего размера частиц ПХА в два раза не привело к увеличению чувствительности к лазерному воздействию, логично предположить, что дальнейшее снижение размера частиц ПХА хоть и не повлияет на оптические свойства смеси, но увеличит удельную поверхность частиц, что неминуемо приведет к увеличению чувствительности. Однако стоит заметить, что увеличение дисперсности ПХА потенциально опасно.

В-четвертых, развитие математической модели распространения излучения в смесях ПХА/Al представляется возможным по двум отличающимся путям. Для Al марки АСД применимо приближение геометрической оптики, а значит возможно построить модель по методу трассировки лучей. Для наноразмерного порошка Al различной плотности стоит применить волновое приближение.

В-пятых, помимо решения задачи разогрева состава ПХА/Al стоит экспериментально получить необходимые константы (энергия активации, предэкспоненциальный множитель) для решения задачи зажигания. Для этого стоит помимо прочего определить основные реакции, протекающие в момент импульсного лазерного воздействия.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСД	алюминий сферический дисперсный
ВВ	взрывчатое вещество
ДРС	диффузно рассеивающая среда
ЛИ	лазерное излучение
НП Al	наноразмерный порошок алюминия
ПММА	полиметилметакрилат
ПХА	перхлорат аммония
ТРТ	твердое ракетное топливо
ФЭУ	фотоэлектронный умножитель
ЭМ	энергетический материал
АТМ	азиды тяжелых металлов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разин, А. В. Многоканальная лазерная оптоволоконная система инициирования / А. В. Разин, Р. Г. Ахметшин, В. А. Овчинников, А. С. Скрипин, Г. В. Мурастов // Космическое приборостроение: сборник научных трудов III Всероссийского форума школьников, студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием – 2015. – С. 135–137.

2. Коротких, А. Г. Исследование зажигания высокоэнергетических материалов с бором и диборидами алюминия и титана / А. Г. Коротких, В. А. Архипов, К. В. Слюсарский, И. В. Сорокин // Физика горения и взрыва. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 109–115.

3. Зенин, А. Макрокинетические характеристики двухосновных порохов при зажигании СО₂-лазером / А. Зенин, К. Дзанотти, П. Джулиани // Горение и взрыв. – 2010. – № 3. – С. 140–146.

4. Способ определения характеристик зажигания образцов высокоэнергетических материалов лучистым тепловым потоком: пат. 2569641 Рос. Федерация: МПК G01N 25/50, G01N 33/22 Архипов В. А., Зарко В. Е., Коротких А. Г., Кузнецов В. Т., Раздобреев А. А.; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», – № 2014127962/28; заявл. 08.07.2014; опубл. 27.11.2015.

5. Price, D. Explosive behavior of aluminized ammonium perchlorate / D. Price, A. R. Clairmont Jr, J. O. Erkman // Combustion and Flame. – 1973. – V. 20, No. 3. – P. 389–400.

6. Zarko, V. E. Study of the combustion behavior of solid propellants containing ultra fine aluminum / V. E. Zarko, O. G. Glotov, V. N. Simonenko, A. B. Kiskin // CD Proc. of Int. Conf. on Combustion and Detonation. Zel'dovich Memorial II. Moscow. – 2004.

7. DeLuca, L. T. Nano-propellants for aerospace propulsion / L. T. DeLuca, L. Galfetti, L. Meda, F. Severini, V. A. Babuk, V. B. Sedoi, A. B. Vorozhtsov // International Symposium on energy conversion fundamentals, Istanbul, Turkey. – 2004.
8. Шевченко, А. А. Детонация смесей наноразмерного алюминия с перхлоратом аммония / А. А. Шевченко, А. Ю. Долгобородов, В. Г. Кириленко, М. А. Бражников // Горение и взрыв. – 2016. – Т. 9, № 1. – С. 131–138.
9. Худавердиев, В. Г. О переходе горения в детонацию в мелкодисперсных смесях перхлората аммония с алюминием / В. Г. Худавердиев, А. А. Сулимов, В. Е. Храповский // Горение и взрыв. – 2014. – № 7. – С. 395–399.
10. Долгобородов, А. Ю. Детонация прессованных зарядов механоактивированной смеси перхлората аммония с алюминием / А. Ю. Долгобородов, А. А. Шевченко, В. Г. Кириленко, М. А. Бражников // Горение и взрыв. – 2015. – Т. 8, № 2. – С. 242–249.
11. Коковихин, Д. В. Показатели чувствительности к удару перхлората аммония и его смесей с Al и Al_2O_3 / Д. В. Коковихин, К. В. Омелюхина, А. В. Дубовик // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. 23, № 4 (97). – С. 70–75.
12. Синдицкий, В. П. Горение смесей перхлората аммония с высококалорийными горючими / В. П. Синдицкий, А. Н. Чёрный, Ч. С. Хтет, Р. С. Бобылёв // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30, № 8 (177). – С. 18–20.
13. Черный, А. Н. Изучение механизма горения составов с ультрадисперсным алюминием и с гидридом алюминия / А. Н. Черный, Б. А. Наумов, А. И. Левшенков, В. П. Синдицкий // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22, № 4 (84). – С. 45–49.
14. Ramaswamy, A. L. Nanosecond and picosecond laser-induced cracking and ignition of single crystals of ammonium perchlorate / A. L. Ramaswamy, H. Shin, R. W. Armstrong, C. H. Lee, J. Sharma // Journal of materials science. – 1996. – V. 31, No. 22. – P. 6035–6042.

15. Boley, C. D. Calculation of laser absorption by metal powders in additive manufacturing / C. D. Boley, S. A. Khairallah, A. M. Rubenchik // *Applied Optics*. – 2015. – V. 54, No. 9. – P. 2477–2482.
16. Tolochko, N. K. Absorptance of powder materials suitable for laser sintering / N. K. Tolochko, Y. V. Khlopkov, S. E. Mozzharov, M. B. Ignatiev, T. Laoui, V. I. Titov // *Rapid Prototyping Journal*. – 2000.
17. McVey, R. W. Absorption of laser irradiation in a porous powder layer / R. W. McVey, R. M. Melnychuk, J. A. Todd, R. P. Martukanitz // *Journal of Laser Applications*. – 2007. – V. 19, No. 4. – P. 214–224.
18. Stacy, S. C. The effects of density on thermal conductivity and absorption coefficient for consolidated aluminum nanoparticles / S. C. Stacy, X. Zhang, M. Pantoya, B. Weeks // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2014. – V. 73. – P. 595–599.
19. Медведев, В. В. Зажигание пиротехнического состава (перхлорат аммония+ ультрадисперсный алюминий) лазерными импульсами / В. В. Медведев, В. П. Ципилев, А. А. Решетов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2005. – Т. 308, № 2. – С. 83–86.
20. Медведев, В. В. Влияние плотности состава перхлорат аммония+ ультрадисперсный алюминий на пороги зажигания при действии миллисекундного лазерного импульса / В. В. Медведев // *Химическая физика*. – 2009. – Т. 28, № 2. – С. 27–29.
21. Медведев, В. В. Размерный эффект при лазерном инициировании пиротехнического состава (перхлорат аммония+ ультрадисперсный алюминий) / В. В. Медведев, Е. П. Агеева, В. П. Ципилев, А. Н. Яковлев // *Физика горения и взрыва*. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 77–82.
22. Медведев, В. В. Зажигание пиротехнических составов, содержащих перхлорат аммония+ алюминий, лазерным излучением миллисекундной длительности / В. В. Медведев, В. П. Ципилев, А. П. Ильин, А. А. Решетов // *Химическая физика*. – 2005. – Т. 24, № 11. – С. 94–96.

23. Medvedev, V. Conditions of millisecond laser ignition and thermostability for ammonium perchlorate/aluminum mixtures / V. Medvedev, V. Tsipilev, A. Reshetov, A. Ilyin // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. – 2017. – V. 42, No. 3. – P. 243–246.
24. Прохоров, А. М. Большая советская энциклопедия / гл. ред. А. М. Прохоров. – Издательство Советская энциклопедия, 1970 – 3-е изд.
25. Воднев, П. П. Теория горения и взрыва / П. П. Воднев. – Ульяновск: УВАУ ГА(И), 2010.
26. Семёнов, Н. Н. Цепные реакции / Н. Н. Семёнов. – М.: Наука, 1986– 2-е изд. – 535 с.
27. Трошин, Я. К. Газодинамика горения / Я. К. Трошин, К. И. Щелкин. – Изв. АН СССР, 1963. – Т. 5.
28. Law, C. K. *Combustion Physics* / C. K. Law – Cambridge: Cambridge University Press, 2006. – 659 p.
29. Фролов, Ю. В. Теория горения и взрыва / Ю. В. Фролов. – Наука, 1981. – 412 с.
30. Кузнецов, В. Р. Турбулентность и горение / В. Р. Кузнецов, В. А. Сабельников. – Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986.
31. Абдурагимов, И. М. Процессы горения / И. М. Абдурагимов, А. С. Андросов, Л. К. Исаева, Е. В. Крылов. – М.: ВИПТШ МВД СССР., 1984. – Т. 268.
32. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М.: наука, 1987. – Т. 502.
33. Семенов, Н. Н. Тепловая теория горения и взрывов / Н. Н. Семенов // *Успехи физических наук*. – 1940. – Т. 24, № 8. – С. 433–486.
34. Беляев, А. Ф. Переход горения конденсированных систем во взрыв / А. Ф. Беляев, А. Невский – М.: Наука, 1973. –178 с.
35. Андреев, К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ / К. К. Андреев. – Наука, 1966. – Т. 312.

36. Франк-Каменецкий, Д. А. К нестационарной теории теплового взрыва / Д. А. Франк-Каменецкий // Журнал физической химии. – 1946. – Т. 20, № 2. – С. 139–144.
37. Зельдович, Я. Б. К теории горения неперемешанных газов / Я. Б. Зельдович // Журнал технической физики. – 1949. – Т. 19, № 10. – С. 1199.
38. Тодес, О. М. Адиабатический тепловой взрыв / О. М. Тодес // Журнал физической химии. – 1933. – Т. 4, № 1. – С. 71.
39. Вант-Гофф, Я. Х. Очерки по химической динамике / Я. Х. Вант-Гофф – ЛИБРОКОМ, 2011.
40. Андреев, К. К. Теория взрывчатых веществ: Учебное пособие / К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. – Оборонгиз, 1960.
41. Харитон, Ю. Б. О детонационной способности взрывчатых веществ // Вопросы теории взрывчатых веществ / Ю. Б. Харитон. – Москва – 1947. – С. 7–28.
42. Боуден, Ф. Быстрые реакции в твердых веществах / Ф. Боуден, А. Иоффе. – Изд-во иностр. лит, 1962.
43. Akhmetshin, R. Effect of laser radiation wavelength on explosives initiation thresholds / R. Akhmetshin, A. Razin, V. Ovchinnikov, A. Skripin, V. Tsipilev, V. Oleshko, A. Yakovlev // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2014. – V. 552, No. 1. – P. 012–015.
44. Александров, Е. И. Исследование инициирования АТМ УФ-лазерным излучением / Е. И. Александров // Квантовая электроника. Приложение. – 1977. – Т. 8. – С. 32.
45. Александров, Е. И. Об инициировании азида свинца гигантским лазерным импульсом / Е. И. Александров // Квантовая электроника. Приложение. – 1976. – Т. 5. – С. 40.
46. Александров, Е. И. Инициирование АТМ лазерным излучением / Е. И. Александров, А. Г. Вознюк // Квантовая электроника. Приложение. – 1977. – Т. 7. – С. 63.
47. Мержанов, А. Г. О критических условиях теплового взрыва очага разогрева / А. Г. Мержанов. – Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1968.

48. Александров, Е. И. Инициирование азида свинца лазерным излучением / Е. И. Александров, А. Г. Вознюк // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 14, № 4. – С. 86–91.

49. Александров, Е. И. Исследование влияния длительности возбуждающего импульса на чувствительность азида свинца к действию лазерного излучения / Е. И. Александров, В. П. Ципилев // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20, № 6. – С. 104–109.

50. Александров, Е. И. Влияние статистики поглощающих неоднородностей на лазерное инициирование взрывчатого разложения / Е. И. Александров, А. Г. Вознюк // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т. 24, № 6. – С. 111.

51. Александров, Е. И. Размерный эффект при инициировании прессованного азида свинца лазерным моноимпульсным излучением / Е. И. Александров, В. П. Ципилев // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17, № 5. – С. 77–81.

52. Александров, Е. И. Особенности светового режима в объеме полубесконечного слоя ДРС при освещении направленным пучком конечной апертуры / Е. И. Александров, В. П. Ципилев // Известия вузов. Физика. – 1988. – № 10. – С. 23–29.

53. Адуев, Б. П. Исследование взрывного разложения азида серебра методом спектроскопии с высоким временным разрешением / Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров, Ю. А. Захаров, А. Г. Кречетов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 1996. – Т. 39, № 11. – С. 162–175.

54. Адуев, Б. П. Распространение цепной реакции взрывного разложения в кристаллах азида серебра / Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, А. Г. Кречетов, А. Ю. Митрофанов // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 104–106.

55. Адуев, Б. П. Кинетика развития взрывного разложения азида серебра при инициировании лазерным импульсом / Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров, А. Г. Кречетов // Хим. физика. – 1997. – Т. 16, № 8. – С. 119–125.

56. Адуев, Б. П. Быстропротекающие процессы в щелочно-галогенидных кристаллах и азидах тяжелых металлов при импульсном возбуждении: автореферат дис. докт. физ.-мат. наук. – Кемерово, 1999. – 43 с.

57. Адуев, Б. П. Дивакансионная модель инициирования азидов тяжелых металлов / Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, А. Г. Кречетов // Физика горения и взрыва. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 94–99.

58. Адуев, Б. П. Взрывное разложение азидов тяжелых металлов / Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров, Ю. А. Захаров, А. Г. Кречетов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1999. – Т. 116, № 5. – С. 1676–1693.

59. Адуев, Б. П. Предвзрывные явления в азидах тяжелых металлов / Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров, А. Н. Дробчик, Ю. А. Захаров, А. Г. Кречетов, А. Ю. Митрофанов // Физика горения и взрыва. – 2000. – Т. 36, № 5. – С. 78–89.

60. Адуев, Б. П. Кинетика развития взрывного разложения азидов серебра при инициировании лазерным импульсом / Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров, А. Г. Кречетов // Хим. физика. – 1997. – Т. 16, № 8. – С. 119–125.

61. Адуев, Б. П. Кинетика ранних стадий предвзрывной проводимости азидов серебра / Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров, А. Г. Кречетов, А. Ю. Митрофанов // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38, № 3. – С. 141–144.

62. Ципилев, В. П. Кинетика взрывного разложения азидов тяжелых металлов при лазерном импульсном инициировании / В. П. Ципилев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2003. – Т. 306, № 5. – С. 45–51.

63. Ципилев, В. П. К вопросу о механизмах зажигания азидов тяжелых металлов лазерным моноимпульсным излучением / В. П. Ципилев, В. М. Лисицын, В. И. Корепанов, В. И. Олешко, А. Н. Яковлев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2003. – Т. 306, № 6. – С. 46–53.

64. Корепанов, В. И. К вопросу о кинетике и механизме взрывного разложения азидов тяжелых металлов / В. И. Корепанов, В. М. Лисицын, В. И. Олешко, В. П. Ципилев // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42. – № 1. – С. 106–119.

65. Tsipilev, V. P. On the Question of Predetonation Stage of Explosive Decomposition of Heavy Metal Azides / V. P. Tsipilev, A. V. Razin, V. M. Lisitsyn, G. R. Damamme, D. Malys // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55, № 11–3. – С. 240–243.

66. Разин, А. В. Временные характеристики взрывного разложения азидов тяжелых металлов при лазерном импульсном инициировании: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: спец. 01.04. 17 : дис. – 2015.

67. Fang, X. Laser ignition of an optically sensitised secondary explosive by a diode laser / X. Fang, S. R. Ahmad // Central european journal of energetic materials. – 2016. – V. 13, No. 1.

68. Assovskiy, I. G. Direct laser initiation of open secondary explosives / I. G. Assovskiy, G. V. Melik-Gaikazov, G. P. Kuznetsov // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2015. – V. 653, No. 1. – P. 012–014.

69. Ципилев, В. П. Лазерное инициирование порошков тэна в условиях объемного сжатия / В. П. Ципилев, Е. Ю. Морозова, А. С. Скрипин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2010. – Т. 317, № 4.

70. Карабанов, Ю. Ф. Зажигание твердых вторичных ВВ коротким импульсом ОКГ / Ю. Ф. Карабанов, Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев // Горение конденсированных систем: сб. статей/Институт химической физики АН СССР. – 1977. – С. 5–12.

71. Таржанов, В. И. Лазерное инициирование тэна / В. И. Таржанов, А. Д. Зинченко, В. И. Сдобнов, Б. Б. Токарев, А. И. Погребов, А. А. Волкова // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32, № 4. – С. 113–119.

72. Östmark, H. Laser ignition of explosives: Effects of laser wavelength on the threshold ignition energy / H. Östmark, M. Carlson, K. Ekvall // Journal of energetic materials. – 1994. – V. 12, No. 1–2. – P. 63–83.

73. Ali, A. N. High-irradiance laser ignition of explosives / A. N. Ali, S. F. Son, B. W. Asay, M. E. Decroix, M. Q. Brewster // *Combustion Science and Technology*. – 2003. – V. 175, No. 8. – P. 1551–1571.

74. Tarver, C. M. Chemical kinetic modeling of HMX and TATB laser ignition tests / C. M. Tarver // *Journal of Energetic Materials*. – 2004. – V. 22, No. 2. – P. 93–107.

75. Meredith, K. V. Laser-induced ignition modeling of HMX / K. V. Meredith, M. L. Gross, M. W. Beckstead // *Combustion and Flame*. – 2015. – V. 162, No. 2. – P. 506–515.

76. Таржанов, В. И. Лазерное инициирование низкоплотных смесей тэна с металлическими добавками / В. И. Таржанов, В. И. Сдобнов, А. Д. Зинченко, А. И. Погребов // *Физика горения и взрыва*. – 2017. – Т. 53, № 2. – С. 118–125.

77. Адуев, Б. П. Температурная зависимость порога инициирования композита тетранитропентаэритрит алюминий второй гармоникой неодимового лазера / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, И. Ю. Лисков, А. А. Звеков, А. В. Каленский // *Химическая физика*. – 2015. – Т. 34, № 7. – С. 54–54.

78. Fang, X. Optical sensitisation of energetic crystals with gold nanoparticles for laser ignition / X. Fang, M. Sharma, C. Stennett, P. P. Gill // *Combustion and Flame*. – 2017. – V. 183. – P. 15–21.

79. Каленский, А. В. Взрывная чувствительность композитов тэн-алюминия к действию импульсного лазерного излучения / А. В. Каленский, И. Ю. Зыков, М. В. Ананьева, А. А. Звеков, Б. П. Адуев // *Вестник Кемеровского государственного университета*. – 2014. – Т. 3, № 3 (59). – С. 211–216.

80. Калашникова, О. Н. Детонатор на основе светочувствительного взрывчатого вещества / О. Н. Калашникова, В. Н. Герман, Д. В. Мильченко, С. А. Вахмистров, Л. В. Фомичева, Н. Г. Калашников. – 2011.

81. Мордасов, В. И. Оптоволоконные системы инициирования высокоэнергетических веществ / В. И. Мордасов, В. В. Пойлов, Г. А. Галимова, М. Р. Хайрутдинов // *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика СП Королёва (национального исследовательского университета)*. – 2006. – № 2–2. – С. 23–26.

82. Санжаревский, Д. А. Способ и система инициирования зарядов / Д. А. Санжаревский, А. Н. Труфанов, Ю. А. Кабальнов – 2019.
83. Brill, T. B. Flash pyrolysis of ammonium perchlorate-hydroxyl-terminated-polybutadiene mixtures including selected additives / T. B. Brill, B. T. Budenz // Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics. – 2000. – V. 185. – P. 3–32.
84. Шумахер, И. Перхлораты. Свойства, производство и применение / И. Шумахер. – Рипол Классик, 2014.
85. Блинов, И. Ф. Хлоратные и перхлоратные взрывчатые вещества / И. Ф. Блинов. – М.: Оборонгиз. – 1941. – Т. 101.
86. Polo, M. J. Low flux radiative ignition studies of ammonium Perchlorate composite propellants / M. J. Polo – 2010.
87. Шелудяк, Ю. Е. Теплофизические свойства компонентов горючих систем / Ю. Е. Шелудяк. – М.: НПО “Информ ТЭИ. – 1992.
88. Rosser Jr, W. A. Thermal diffusivity of ammonium perchlorate / W. A. Rosser Jr, S. H. Inami, H. Wise // AIAA Journal. – 1966. – V. 4, No. 4. – P. 663–666.
89. Jeppson, M. A kinetic model for the premixed combustion of a fine AP/HTPB composite propellant / M. Jeppson, M. Beckstead, Q. Jing // 36th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. – 1998. – P. 447.
90. Афанасьев, Г. Т. Чувствительность перхлората аммония к механическим воздействиям / Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев, Ю. А. Казарова // ФГВ. – 1969. – С. 491–495.
91. Синдицкий, В. П. Горение энергетических материалов с ведущей реакцией в конденсированной фазе / В. П. Синдицкий, В. Ю. Егоршев, В. В. Серушкин, С. А. Филатов // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48, № 1. – С. 89–109.
92. Boggs, T. L. Deflagration rate, surface structure, and subsurface profile of self-deflagrating single crystals of ammonium perchlorate / T. L. Boggs // AIAA Journal. – 1970. – V. 8, No. 5. – P. 867–873.

93. Tanaka, M. A three-phase combustion model of ammonium perchlorate / M. Tanaka, M. Beckstead // 32nd Joint propulsion conference and exhibit. – 1996. – P. 2888.
94. Beckstead, M. W. Surface temperature of deflagrating ammonium perchlorate crystals / M. W. Beckstead, J. D. Hightower // AIAA Journal. – 1967. – V. 5, No. 10. – P. 1785–1790.
95. Kennedy, J. R. An optical study of ammonium perchlorate sandwiches with a polybutadiene acrylic acid binder / J. R. Kennedy – Naval postgraduate school monterey CA, 1971.
96. Раевский, А. В. Механизм термического разложения перхлората аммония / А. В. Раевский. – 1981.
97. Максимов, Е. И. Закономерности и механизм горения перхлората аммония / Е. И. Максимов, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов // Изв. АН СССР, сер. хим. – 1966. – № 3. – С. 422–429.
98. Bircumshaw, L. L. The thermal decomposition of ammonium perchlorate-I. Introduction, experimental, analysis of gaseous products, and thermal decomposition experiments / L. L. Bircumshaw, B. H. Newman // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1954. – V. 227, No. 1168. – P. 115–132.
99. Bircumshaw, L. L. The thermal decomposition of ammonium perchlorate, II. The kinetics of the decomposition, the effect of particle size, and discussion of results / L. L. Bircumshaw, B. H. Newman // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1955. – V. 227. – No. 1169. – P. 228–241.
100. Глазкова, А. П. К вопросу о причине аномалий при горении перхлората и нитрата аммония / А. П. Глазкова // Физика горения и взрыва. – 1968. – № 3. – С. 314–322.
101. Liu, L. Effects of nanometer Ni, Cu, Al and NiCu powders on the thermal decomposition of ammonium perchlorate / L. Liu, F. Li, L. Tan, L. Ming, Y. Yi // Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials. – 2004. – V. 29, No. 1. – P. 34–38.

102. Chen, L. Synthesis of CuO nanorods and their catalytic activity in the thermal decomposition of ammonium perchlorate / L. Chen, L. Li, G. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 464, No. 1–2. – P. 532–536.
103. Duan, G. The catalytic effect of nanosized MgO on the decomposition of ammonium perchlorate / G. Duan, X. Yang, J. Chen, G. Huang, L. Lu, X. Wang // *Powder technology*. – 2007. – V. 172, No. 1. – P. 27–29.
104. Joshi, S. S. Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Nanosized Ferric Oxide / G. Duan, X. Yang, J. Chen, G. Huang, L. Lu, X. Wang // *Defence Science Journal*. – 2008. – V. 58, No. 6.
105. Jain, S. Size and shape of ammonium perchlorate and their influence on properties of composite propellant / S. Jain, M. Mehilal, S. Nandagopal, P. P. Singh, K. K. Radhakrishnan, B. Bhattacharya // *Defence Science Journal*. – 2009. – V. 59, No. 3. – P. 294.
106. Carnes, C. L. The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts / C. L. Carnes, K. J. Klabunde // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2003. – V. 194, No. 1–2. – P. 227–236.
107. Kishore, K. Effect of transition metal oxides on decomposition and deflagration of composite solid propellant systems: a survey / K. Kishore, M. R. Sunitha // *AIAA Journal*. – 1979. – V. 17, No. 10. – P. 1118–1125.
108. Kotomin, A. A. Detonation velocity of highly dispersed ammonium perchlorate and its mixtures with explosive substances / A. A. Kotomin, S. A. Dushenok, M. A. Ilyushin // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2017. – V. 53, No. 3. – P. 353–357.
109. Simić, D. Influence of composition on the processability of thermobaric explosives / D. Simić, J. Petković, A. Milojković, S. Brzić // *Sci Tech Rev*. – 2013. – V. 63, No. 3. – P. 3–8.
110. Chandru, R. A. Ultrafine ammonium perchlorate via electro-hydro-dynamic atomization / R. A. Chandru, R. S. Bharath, C. Oommen, B. N. Raghunandan – 2015.
111. Ashish, J. Effect of ammonium perchlorate particle size on flow, ballistic, and mechanical properties of composite propellant / J. Ashish, G. Swaroop,

K. Balasubramanian // Nanomaterials in rocket propulsion systems. – Elsevier, 2019. – P. 299–362.

112. Alizadeh-Gheshlaghi, E. Investigation of the catalytic activity of nano-sized CuO, Co₃O₄ and CuCo₂O₄ powders on thermal decomposition of ammonium perchlorate / E. Alizadeh-Gheshlaghi, B. Shaabani, A. Khodayari, Y. Azizian-Kalandaragh, R. Rahimi // Powder technology. – 2012. – V. 217. – P. 330–339.

113. Morales-Verdejo, C. Effect of the homo-and heterobimetallic compounds derived from s-indacene on the thermal decomposition of ammonium perchlorate / C. Morales-Verdejo, M. B. Camarada, J. L. Arroyo, P. Povea, G. Carreño, J. M. Manriquez // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – V. 131, No. 1. – P. 353–361.

114. Verneker, V. P. Combustion of ammonium perchlorate-aluminum mixtures / V. P. Verneker, R. M. Mallya, D. Seetharamacharyulu // Journal of Spacecraft and Rockets. – 1979. – V. 16, No. 6. – P. 436–438.

115. Акимова, Л.Н. К вопросу о детонационной способности перхлоратных взрывчатых веществ / Л. Н. Акимова, Л. Н. Стесик, А. Я. Апин // ФГВ. – 1967. – № 3. – С. 386–392

116. Dokhan, A. The effects of bimodal aluminum with ultrafine aluminum on the burning rates of solid propellants / A. Dokhan, E. W. Price, J. M. Seitzman, R. K. Sigman // Proceedings of the Combustion Institute. – 2002. – V. 29, No. 2. – P. 2939–2946.

117. De Luca, L. T. Burning of nano-aluminized composite rocket propellants / L. T. De Luca, L. Galfetti, F. Severini, L. Meda, G. Marra, A. B. Vorozhtsov, V. A. Babuk // Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2005. – V. 41, No. 6. – P. 680–692.

118. Dokhan, A. The effects of aluminized particle size on aluminized propellant combustion: Ph. D. thesis / A. Dokhan – Georgia Institute of Technology 2002.

119. Ципилев, В. П. Стенд для исследования кинетики взрывного разложения конденсированных сред при воздействии импульсов лазерного излучения / В. П. Ципилев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2003. – Т. 306, № 4. – С. 99–103.

120. Pustovalov, A. Optimal modes for the fabrication of aluminum nanopowders by the electrical explosion of wires / A. Pustovalov, V. An, J. C. Kim // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2017. – V. 2017.

121. Tarzhanov, V. I. Laser initiation of PETN / V. I. Tarzhanov, A. D. Zinchenko, V. I. Sdobnov, B. B. Tokarev, A. I. Pogrebov, A. A. Volkova // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 1996. – V. 32, No. 4. – P. 454–459.

122. Nagayama, K. Initiation of PETN powder by pulse laser ablation / K. Nagayama, K. Inou, M. Nakahara // *AIP Conference Proceedings*. – American Institute of Physics, 2002. – V. 620, No. 1. – P. 995–998.

123. Xu, J. Effects of dopants and confined windows on laser initiation sensitivity of explosives / J. Xu, L. Z. Wu, R. Q. Shen, Y. H. Ye, Y. Hu // *Chin. J. Explos. Propellants*. – 2011. – V. 34. – P. 77–79.

124. Zidan, H. M. Structural and optical properties of pure PMMA and metal chloride-doped PMMA films / H. M. Zidan, M. Abu-Elnader // *Physica B: Condensed Matter*. – 2005. – V. 355, No. 1–4. – P. 308–317.

125. Александров, Е. И. Влияние поглощающих примесей на зажигание ВВ лазерным излучением / Е. И. Александров, А. Г. Вознюк, В. П. Ципилев // *Физика горения и взрыва*. – 1989. – Т. 25, № 1. – С. 3–9.

126. Мие калькулятор [Электронный ресурс] // Новый Физтех, ИТМО. Режим доступа: <https://physics.itmo.ru/ru/mie> (дата обращения: 20.01.2023)

127. Яблуновский, Г. В. Влияние добавок на горение ультрадисперсного порошка алюминия и химическое связывание азота воздуха / Г. В. Яблуновский, А. П. Ильин, Ю. Г. Афанасьев, А. М. Громов, А. С. Жарков, Е. М. Попенко // *Физика горения и взрыва*. – 1996. – Т. 32, № 2. – С. 108–110.

128. Адуев, Б. П. Закономерности инициирования взрывчатого разложения ТЭНа импульсным излучением второй гармоники неодимового лазера / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, И. Ю. Лисков, А. В. Каленский, М. В. Ананьева, А. А. Звеков // *Химическая физика*. – 2015. – Т. 34, № 11. – С. 44–44.

129. Михалев, М. Ф. Расчет и конструирование машин и аппаратов химических производств / М. Ф. Михалев – Москва: АРИС – 2010.

130. Hills, M. E. Spectral Transmittance of Single Crystal Ammonium Perchlorate and Deuterated Ammonium Perchlorate / M. E. Hills, W. R. McBride – Naval weapons center china lake CA, 1974.

131. Janecek, M. Reflectivity spectra for commonly used reflectors / M. Janecek // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2012. – V. 59, No. 3. – P. 490–497.

132. Горьков, В. А. Некоторые данные о детонационной способности перхлората аммония / В. А. Горьков, Р. Х. Курбангалина // ФГВ. – 1966 – № 2 – С. 21–27.

133. Kirillin, M. Y. Speckle statistics in OCT images: Monte Carlo simulations and experimental studies / M. Y. Kirillin, G. Farhat, E. A. Sergeeva, M. C. Kolios, A. Vitkin // Optics letters. – 2014. – V. 39, No. 12. – P. 3472–3475.

134. Johnsen, S. The optics of life / S. Johnsen – Princeton University Press, 2012.

135. Зинченко, А. Д. Оптические характеристики некоторых порошкообразных ВВ / А. Д. Зинченко, А. И. Погребов, В. И. Таржанов, Б. Б. Токарев // Физика горения и взрыва. – 1992. – Т. 28, № 5. – С. 80–87.

136. Антонов-Романовский, В.В. // ЖЭТФ. – 1951. – № 26.

137. Rakić, A. D. Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum / A. D. Rakić // Applied optics. – 1995. – V. 34, No. 22. – P. 4755–4767.

138. Janecek, M. Reflectivity spectra for commonly used reflectors / M. Janecek // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2012. – V. 59, No. 3. – P. 490–497.

139. Материал Al (Алюминий). Алюминиевые покрытия [Электронный ресурс] // ООО Электростекло. Москва. Режим доступа: http://elektrosteklo.ru/Al_rus.htm (дата обращения: 20.01.2023)

140. Lugolole, R. The effect of thickness of aluminium films on optical reflectance / R. Lugolole, S. K. Obwoya // Journal of Ceramics. – 2015. – V. 2015.

141. Rubenchik, A. Direct measurements of temperature-dependent laser absorptivity of metal powders / A. Rubenchik, S. Wu, S. Mitchell, I. Golosker, M. LeBlanc, N. Peterson // Applied optics. – 2015. – V. 54, No. 24. – P. 7230–7233.

142. Vavilov, V. P. Thermal NDT research at Tomsk Polytechnic University / V. P. Vavilov, A. O. Chulkov, D. A. Derusova, Y. Pan // Quantitative InfraRed Thermography Journal. – 2016. – V. 13, No. 2. – P. 128–143.

143. Миланич, А. И. Предельное разрешение в оптике / А. И. Миланич, А. А. Баранов // Труды Московского физико-технического института. – 2012. – Т. 4, № 2–14. – С. 177–181.

144. Морозова, Е. Ю. Анализ разогрева двухслойной системы импульсом излучения / Е. Ю. Морозова, Р. С. Буркина, В. П. Ципилев // Известия вузов. Физика. – 2009. – Т. 52, № 8/2. – С. 303–306.