



005052820

На правах рукописи

БОРОВИКОВА АНАСТАСИЯ ПАВЛОВНА

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ
ТВЕРДОФАЗНОЙ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ**

специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

0 4 О К Т 2012

Кемерово 2012

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кемеровский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук
Каленский Александр Васильевич
доцент, ФГБОУ ВПО «Кемеровский
государственный университет»

Научный консультант:

кандидат физико-математических наук
Звсков Александр Андреевич
научный сотрудник, ФГБОУ ВПО
«Кемеровский государственный
университет»

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
Журавлев Юрий Николаевич
профессор, ФГБОУ ВПО «Кемеровский
государственный университет»

кандидат физико-математических наук
Нурмухаметов Денис Рамильевич
научный сотрудник, Институт
углехимии и химического
материаловедения СО РАН

Ведущая организация: Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск).

Защита диссертации состоится 12.10.2012 г. в 15 часов на заседании Совета по защите диссертаций Д212.088.03 при ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» (650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет».

Автореферат разослан 10 09 2012 г.

Ученый секретарь
совета Д212.088.03

доктор физико-математических наук, профессор



А. Г. Кречетов

Общая характеристика работы

Важнейшей задачей физической химии является исследование механизмов химических превращений и методов направленного регулирования их скорости при различных внешних воздействиях. Использование радиационных технологий для регулирования чувствительности энергетических материалов (ЭМ) является одним из наиболее перспективных методов решения данной задачи, однако требует знания механизмов физико-химических процессов, приводящих к взрывному разложению образца. Исследования таких процессов необходимо начинать с изучения наиболее простой системы – образцов азида серебра (АС). Азид серебра является наиболее изученным среди ЭМ, несмотря на это, причины высокой чувствительности АС к действию физических полей различной природы остаются дискуссионными. Различные группы авторов интерпретируют экспериментальные закономерности взрывного разложения с позиций микроочаговой модели теплового взрыва [1] и вариантов моделей цепного взрыва [2,3]. Для дискриминации предложенных моделей и выделения предпочтительного механизма процесса необходимо получение дополнительной экспериментальной информации. Для определения механизма зарождения и распространения волны взрывного разложения по образцу энергетического материала принципиальное значение играет экспериментальное и теоретическое исследование пространственно-временных характеристик распространения реакции (скорость, ширина и форма фронта волны) и её зависимости от параметров импульса и образца.

Актуальность работы определяется исследованием закономерностей распространения нового класса химических превращений – разветвленных твердофазных цепных реакций в неорганических веществах, экспериментальным и теоретическим определением пространственно-временных характеристик движения очага реакции взрывного разложения по кристаллам энергетических материалов.

Прикладной аспект работы связан с созданием пакета прикладных программ, позволяющих рассчитывать пространственно-временные характеристики волны самораспространяющейся реакции в зависимости от параметров импульса облучения и образца.

Целью диссертационной работы является исследование механизма движения очага реакции взрывного разложения азида серебра, созданного импульсным излучением, расчет в рамках различных модельных представлений пространственно-временных характеристик процесса в зависимости от параметров импульса и образца, сравнение полученных результатов с экспериментальными данными, выбор наиболее вероятного механизма процесса.

Задачи работы:

1. Создание методики и пакетов прикладных программ для расчета скорости и пространственных характеристик волны самораспространяющейся-

ся реакции взрывного разложения в рамках модели с нелокальной стадией развития цепи, моделей теплового и цепного горения.

2. Экспериментальное определение скорости распространения и пространственного распределения интенсивности свечения в волне реакции взрывного разложения макро- и нитевидных кристаллов АС, инициированных импульсом неодимового лазера.

3. Расчет скорости распространения по кристаллам азида серебра волны цепной реакции взрывного разложения в зависимости от параметров модели и геометрии образца.

4. Расчет закономерностей зарождения, развития и распространения разветвленной твердофазной цепной реакции в случае локального инициирования реакции и неравномерного распределения центров обрыва цепи по образцу.

5. Экспериментальное определение и расчет скорости распространения разветвленной твердофазной цепной реакции в образцах переменного сечения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Значение ширины переднего фронта волны свечения самораспространяющегося очага реакции взрывного разложения инициированного импульсом неодимового лазера, измеренное на полувысоте в нитевидных кристаллах АС, составляет 110 ± 10 мкм, ширина заднего фронта волны в тех же условиях – 120 ± 20 мкм.

2. Скорость распространения реакции взрывного разложения АС, инициированной импульсом неодимового лазера, зависит от градиента сечения образца. При движении реакции в сторону уменьшения сечения скорость возрастает по сравнению со скоростью в нитевидном образце, при движении в сторону увеличения сечения – скорость уменьшается.

3. Результаты расчетов пространственно-временных характеристик процесса распространения волны цепной реакции по кристаллам АС: значение скорости движения и ширины фронта волны реакции, зависимости скорости от концентрации центров обрыва цепи и градиента ширины образца, очагового характер зарождения реакцию. Все полученные величины согласуются с экспериментом.

Научная новизна: впервые измерены и рассчитаны пространственные характеристики волны реакции взрывного разложения нитевидных кристаллов АС. Впервые измерены и рассчитаны скорости распространения реакции взрывного разложения предварительно облученных кристаллов АС, образцов переменного сечения, инициированных импульсом неодимового лазера.

Практическая значимость работы заключается в разработке методики расчета скорости и пространственных характеристик волны самораспростра-

няющейся реакции взрывного разложения. Настоящая методика может быть применима к исследованию процессов распространения быстропотекающей экзотермической реакции в энергетических материалах.

Личный вклад. Постановка задач осуществлялась научным руководителем. Результаты, представленные в диссертации, выполнены лично автором или совместно с сотрудниками и аспирантами лабораторий кинетики неравновесных процессов Кемеровского государственного университета. В статьях, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, сформулированные в защищаемых положениях и выводах работы.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на VI и VII Международной научно-практической конференции «Информационные технологии и математическое моделирование» (Томск, 2007, 2008); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); VI Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2008); XIV Симпозиуме по горению и взрыву (Черноголовка, 2008); 6^{ой} Всероссийской конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск, 2008); Международной конференции «Химическая и радиационная физика» (Москва, 2009), Российском семинаре с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: химия молекулярных кристаллов и разупорядоченных фаз» (Новосибирск, Академгородок, 2010), Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics (Nanjing, 2011). Результаты диссертации изложены в 57 научных работах, из них – 18 статей в реферируемых журналах или сборниках статей (в том числе 12 статей в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертации).

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом НИР Кемеровского госуниверситета (задание Министерства образования РФ) Рег. № 01 20.0310196 и № 0120.0806296, при поддержке фонда РФФИ (№ 07-03-01099-а, № 07-03-05013-б, № 08-03-01822-э_б, № 11-03-00897-а).

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, заключения. Изложена на 157 страницах машинописного текста, включая 54 рисунков и 14 таблиц. Библиография включает 117 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, краткий обзор её современного состояния, сформулированы цели и задачи работы, новизна и практическая значимость, защищаемые положения.

В первой главе рассматриваются современные представления о цепном и тепловом механизмах зарождения реакции взрывного разложения. Рассмотрены основные черты горения и детонации, модели лазерного инициирования взрывного разложения азидов тяжелых металлов (АТМ).

Обсуждаются модели инициирования и распространения реакции взрывного разложения АТМ с малой скоростью.

Во второй главе сформулированы методические подходы, использованные для экспериментального и теоретического исследования процесса зарождения и распространения реакции взрывного разложения АТМ, описаны созданные пакеты прикладных программ.

Для прямого измерения скорости распространения реакции вдоль нитевидного образца использовалась специальная ячейка, схематически изображенная на рис. 1. В непрозрачной подложке 1 созданы калиброванные отверстия фиксированной ширины $0.1 \div 0.4$ мм на заданном расстоянии $0.5 \div 2$ мм друг от друга. Под подложкой устанавливается линза 5, фокусирующая излучение, проходящее через отверстия и нейтральные светофильтры, на световод и далее на ФЭУ 6. Подложка 1 накрывается стеклом 2 для предотвращения пролета продуктов разложения через отверстия. Образец 3 помещается на стекле 2, где инициируется лазерным импульсом 4. При прохождении фронта волны реакции над отверстием, ФЭУ фиксирует пик свечения, что позволяет определить скорость, с которой фронт реакции преодолел расстояние между соседними отверстиями. Наличие фокусирующей свечение линзы практически исключает вклад разлетающихся продуктов разложения в измеряемую кинетическую зависимость свечения.

Для расчета скорости движения волны реакции (в рамках выбранных моделей) проводилось моделирование процесса взрывного разложения образца. При моделировании использовался метод Рунге-Кутты с переменным шагом по времени 1–5 порядка. Кристалл разбивался на m ячеек (рис. 2), для каждой из которых решалась система обыкновенных дифференциальных уравнений, соответствующая механизму реакции. Из-за значительной длины кристалла изначально рассчитывались изменения концентраций реагентов в первых $n \ll m$ ячейках. В остальных ячейках изменениями концентраций реагентов пренебрегали. Время расчета выбиралось так, чтобы максимум концентрации реагентов оказался примерно в $0.75 n$ ячейке. Рассчитанный массив концентраций сохранялся в файл, что давало возможность обратиться к этим данным в любой момент времени без промежуточных вычислений. Следующий расчет охватывал моделирование кинетики процесса в интервале ячеек с номерами от $n/2$ до $3n/2$ (смещались начало и конец активной сетки на $n/2$, см. рис. 2) и повторялся до достижения реакцией m ячейки. При этом рассчитанные концентрации реагентов также сохранялись. По имеющемуся массиву данных отслеживались максимальные величины концентраций продуктов реакции в каждый момент времени, и по смещению этого максимума определялась скорость волны реакции. При неоднородном распределении центров обрыва цепи по образцу или наличию градиента его толщины предпочтительной являлась методика расчета скорости движения волны реакции по перемещению точки кристалла, в

которой 1/3 всех анионов превратилась в молекулярный азот. Для k -й ячейки скорость определялась по выражению:

$$V = \frac{\Delta x_k}{\Delta t_k}, \quad (1)$$

где Δx_k – размер k ячейки, Δt_k – время прохождения реакцией этой ячейки. Время, за которое очаг реакции достигает каждую конкретную ячейку, уточнялось при помощи линейной интерполяции. Типичная зависимость скорости волны реакции от ее положения в кристалле, рассчитанная в рамках модели цепного горения, показана на рис. 3.

Для расчёта ширины переднего фронта волны реакции строились зависимости распределения концентрации реагентов, промежуточных и конечных продуктов реакции от координаты в определенный момент времени. Момент времени выбирался на участке стационарной скорости. Средний участок профиля волны аппроксимировался линейной функцией. Ширина определялась как отрезок оси абсцисс между точками пересечения построенной прямой и прямых $C=0$ и $C=C_{max}$, где C_{max} – максимальная концентрация продуктов. Аналогично вычислялась ширина переднего фронта реакции на полувысоте с использованием распределения промежуточного продукта реакции – комплекса N_6 .

Рассмотрены условия существования стационарной волны реакции [3]. Показано, что использованные в работе модели приводят к существованию стационарной скорости распространения процесса в необлученной части кристалла.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию процесса зарождения и распространения реакции взрывного разложения АС в условиях импульсного лазерного инициирования.

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

- определение скорости процесса по положению максимума сигнала обзормого ФЭУ, соответствующего прохождению реакции до конца образца;
- наблюдение свечения через отверстия в подложке (рис. 1).

Оба способа измерения дают близкие значения скорости. Величина скорости, измеренная по результатам взрывного разложения 150 кристаллов, составила $V = (1.2 \pm 0.2)$ км/с.

Получены распределения интенсивности свечения в волне реакции, (рис. 4-5) из анализа которых следуют важные различия режимов распространения волны реакции с типичными скоростями 4 км/с (движение детонационной волны в удлиненной прессованной таблетке АС) и 1.2 км/с (движение волны цепной реакции по нитевидному монокристаллу АС).

Средняя ширина на полувысоте переднего фронта цепной реакции (от 50 до 100 % амплитуды) равна $l_1 = 110 \pm 10$ мкм, ширина заднего фронта волны ($l_2 = 120 \pm 20$ мкм) мало отличается от ширины переднего. Общая ширина

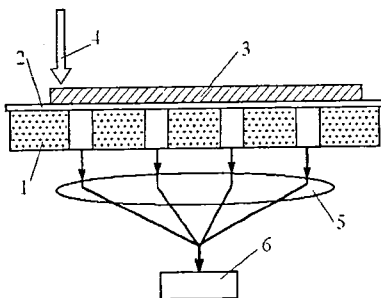


Рис. 1. Экспериментальная ячейка для измерения скорости распространения реакции взрывного разложения по кристаллу. Обозначения в тексте

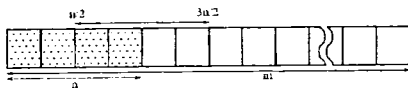


Рис. 2. Схематическое изображение разбиения кристалла на ячейки при расчете

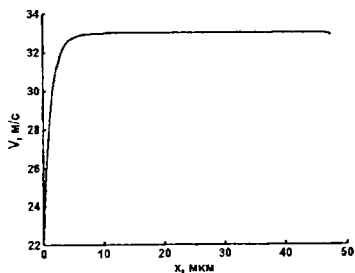


Рис. 3. Рассчитанная скорость движения волны реакции по кристаллу азида серебра (для бимолекулярной диффузионной модели)

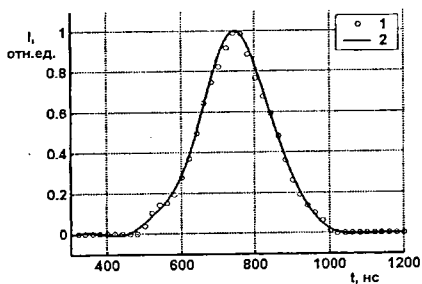


Рис. 4. Кинетическая зависимость взрывного свечения, возникающего при прохождении волны детонации над отверстием в подложке: 1 – эксперимент, 2 – расчет

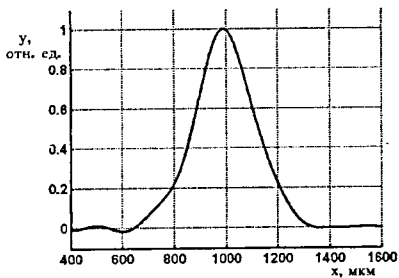


Рис. 5. Распределение интенсивности свечения в движущейся волне реакции разложения нитевидного кристалла азида серебра

волны на полувысоте составляет $l = 230$ мкм. В случае детонации волна сильно асимметрична, а режим распространения с дозвуковой скоростью характеризуется практически симметричной формой волны. Ширина волны на полувысоте в случае детонации меньше в 2 раза, а характерная длительность реакции более чем в 6 раз меньше, чем при движении волны реакции со скоростью 1.2 км/с по нитевидному кристаллу.

Полученная величина характерного времени разложения при движении волны реакции в нитевидных кристаллах АС немного превышает характерную длительность разложения в зоне воздействия при инициировании импульсным излучением неодимового лазера ($100 \div 150$ нс по данным работы). Этот экспериментальный факт является серьезным доводом в пользу единого механизма разложения в зоне облучения и при движении волны реакции в необлученной части образца.

Выбор механизма распространения реакции может быть сделан на основании данных о влиянии состава вещества на скорость движения ее волны. Эффективным способом изменения состава образца АС является предварительное воздействие физических полей. Нитевидные кристаллы облучались светом с длиной волны 380 нм и интенсивностью $2 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹. Длительность освещения составляла 10 и 20 минут. Проведенные измерения скорости движения волны реакции свидетельствуют о том, что предварительное облучение понижает скорость движения волны реакции с 1.17 ± 0.12 км/с до 1.04 ± 0.09 км/с (на 11%) после 10 минут облучения и до 1.12 ± 0.07 км/с – после 20 минут.

Измерены скорости распространения волны реакции вдоль нитевидных кристаллов с уменьшающимся или увеличивающимся поперечным сечением. Полученная зависимость скорости от градиента ширины образца представлена на рис. 6. Из зависимости следует, что при движении волны взрывного разложения вдоль расширяющегося образца скорость больше, чем вдоль образца с постоянным сечением, а вдоль сужающегося – скорость меньше. Значительный разброс значений скорости, обусловлен измерением скорости на небольшом промежутке кристалла (до 2 мм).

Полученная зависимость (Рис. 6) приводит к большему значению скорости в кристалле с постоянным сечением (1.45 км/с), чем для контрольной партии образцов, необработанных раствором аммиака (1.2 км/с).

В четвертой главе представлены результаты анализа моделей движения волны цепного и теплового горения.

Модель теплового горения АТМ [1] основывается на предположении, что кинетика реакции разложения лимитируется термически активируемой стадией с аррениусовской температурной зависимостью константы скорости. Процесс передачи энергии из очага реакции происходит за счет теплопроводности. Система уравнений модели имеет вид:

$$V \frac{dT}{dx} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q}{c} k_0 n e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (2)$$

$$\frac{dn}{dt} = -k_0 n e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (3)$$

где χ – коэффициент температуропроводности, c – объёмная теплоёмкость ЭМ, Q – тепловой эффект разложения единицы объема взрывчатого вещества, n – доля переработанного вещества. Для азида серебра $\chi = 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$; $Q = 6.81 \cdot 10^3 \text{ Дж}/\text{см}^3$. Предэкспоненциальный множитель k_0 , как правило, принимается равным 10^{13} с^{-1} .

В качестве начальных условий использовалось следующее распределение температуры и концентрации:

$$T = T_0 + T_n e^{-\frac{x^2}{S^2}}, \quad (4)$$

$$n = 1 - e^{-\frac{x^2}{S^2}}, \quad (5)$$

где $S = 30 \text{ \AA}$, $T_0 = 300 \text{ К}$, $T_n = 4400 \text{ К}$. Такой тип начальных условий достаточно близок к искомой форме волны горения, поэтому требовалось меньшее время расчета для определения параметров распространения в стационарном режиме. Рассчитанная скорость составила $51.6 \text{ м}/\text{с}$ (что более чем в 20 раз меньше, чем наблюдаемая скорость волны реакции в АТМ).

Для расчёта ширины фронта реакции было построено распределение температуры в волне реакции (рис.7), его средний участок был аппроксимирован линейной функцией. Ширина определялась как отрезок оси абсцисс между точками пересечения построенной прямой и прямых $T = 4700 \text{ К}$ и $T = 300 \text{ К}$. Полученная величина составила $2.02 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ (на 5 порядков меньше экспериментально измеренной величины).

Результаты расчетов свидетельствуют, что модель теплового горения не может объяснить экспериментально наблюдаемые закономерности распространения фронта реакции в кристаллах АТМ.

Модель движения волны диффузионного цепного горения в АС основывалась на механизме цепной реакции, предложенном в работе [4]. Соответствующая система кинетических уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} dp/dt = G(x, t) - 2k_2 p^2 - k_r p + 3k_1 \beta A + D \partial^2 p / \partial x^2, \\ dA/dt = k_2 p^2 - k_1 A, \\ dN_2/dt = 3k_1 A \\ G(x, t) = \sqrt{\ln 2} \alpha \beta H \exp(-\alpha x - 2t^2/\tau_p^2) / (\sqrt{\pi} \tau_p E), \\ \beta = (L - p - 2N_2/3 - 2A) / L, \end{cases} \quad (6)$$

где p , A , N_2 – концентрации дырок, комплексов N_6 и молекулярного азота соответственно, $G(x, t)$ – темп генерации электронно-дырочных пар

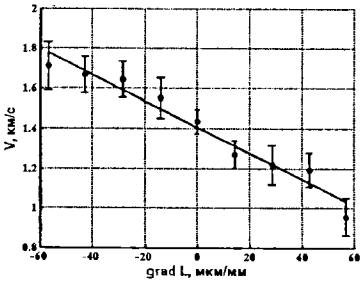


Рис. 6. Зависимость скорости реакции от градиента сечения образца

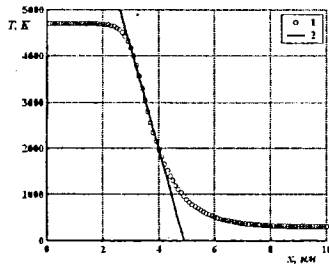


Рис. 7. Распределение температуры в волне реакции 1 – рассчитанное, 2 – аппроксимация среднего участка линейной функцией

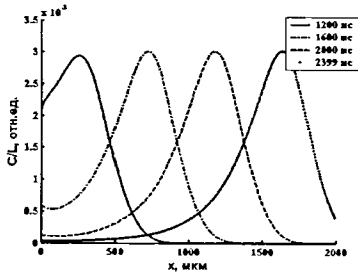


Рис. 8. Распространение фронта цепной реакции взрывного разложения по кристаллу азида серебра

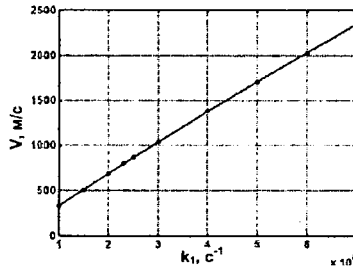


Рис. 9. Зависимость скорости распространения реакции по кристаллу азида серебра от константы k_1

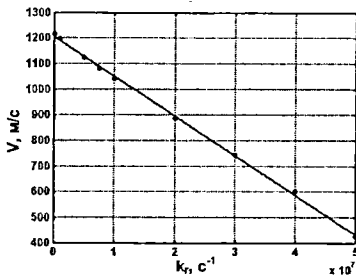


Рис. 10. Зависимость скорости распространения реакции по кристаллу азида серебра от константы k_r

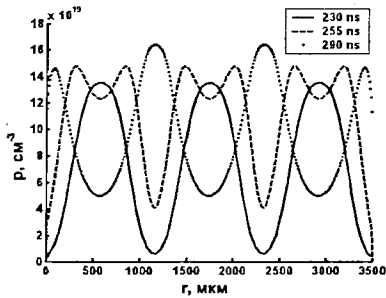


Рис. 11. Распределение концентрации реагентов по кристаллу через 230, 255 и 290 нс после момента инициирования

излучением, τ_p – длительность инициирующего импульса на полувысоте, E – энергия образования одной электронно-дырочной пары, α – коэффициент поглощения на длине волны излучения лазера, β – доля невозбужденных узлов кристаллической решетки, D – коэффициент диффузии носителей цепи, H – плотность энергии импульса на поверхности образца, $L = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – число Лошмидта в азиде серебра, k_r – константа скорости рекомбинации электронов и дырок, k_1 – константа распада комплекса N_6 до молекулярного азота, k_2 – константа образования комплекса N_6 [4].

Скорость волны цепного горения и ширину фронта можно оценить как:

$$V = \sqrt{D \cdot \delta}, \quad l = \sqrt{D/\delta}. \quad (7)$$

где δ – обратная величина характерного времени реакции в области максимума концентрации носителей цепи.

Проведен приближенный кинетический анализ модели реакции в области максимума скорости разложения. Для δ получено выражение:

$$\delta = \frac{k_1}{2} \cdot \sqrt{1 + 2 \ln \frac{2}{3}}. \quad (8)$$

Из него следует, что скорость разложения на этом этапе определяется константой скорости лимитирующей стадии и коэффициентом размножения носителей цепи.

При моделировании процесса распространения реакции кристалл разбивался на ячейки одинакового размера. Размер ячейки выбирался таким образом, чтобы характерная ширина волны превышала его не менее чем в сто раз. Скорость распространения и ширина фронта волны цепной реакции рассчитывались при изменении коэффициента диффузии в интервале $D = 0,1 \div 3000 \text{ см}^2/\text{с}$.

Поскольку экспериментальная скорость движения волны реакции составляет 1,2 км/с, а ширина переднего фронта волны реакции на полувысоте равна 110 мкм, то значение коэффициента диффузии, при котором описание эксперимента будет наилучшим, равно:

$$D = h_{0,5} V \cdot \sqrt{\gamma} = 1335 \text{ см}^2/\text{с}, \quad (9)$$

где коэффициент $\gamma = 1,022$. Полученная величина коэффициента диффузии на порядок величины больше максимальных значений коэффициента диффузии электронных носителей заряда в полупроводниках [5].

В пятой главе приведены результаты моделирования распространения реакции в рамках механизма нелокального акта ветвления цепи, в образцах постоянного и переменного сечения, зарождения реакции при локальном инициировании, различных вариантов очагового зарождения реакции.

Модель основывается на бимолекулярной модели цепной реакции [4]. Основная гипотеза модели состоит в том, что процесс передачи энергии электронно-возбужденных продуктов реакции подобен процессам, протекающим при хемосорбции [6]. Согласно модели, дезактивация продуктов реакции приводит к генерации электронных возбуждений

(переносчиков цепи) в области, характеризующейся эффективным расстоянием $r_0 = 57$ мкм [4].

Математическая запись модели может быть представлена системой интегро-дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} dp/dt = -2k_2 p^2 + k_1 \beta (2A + F(A, x)) - k_r p + D \partial^2 p / \partial x^2, \\ dA/dt = k_2 p^2 - k_1 A, \\ dN_2/dt = 3k_1 A \\ \beta = (L - p - 2[N_2]/3 - 2A) / L, \\ F(A, x) = 1/(2r_0) \int_0^l A(x) \exp(-|y - x|/r_0) dy, \end{cases} \quad (10)$$

где $F(A, x)$ – скорость генерации электронно-дырочных пар на расстоянии x от поверхности за счет протекания реакции в образце, l – длина кристалла.

На рис. 8 представлено рассчитанное распределение концентрации реагентов в нитевидном кристалле АС в различные моменты времени. По окончании индукционного периода начинается синхронный рост концентрации дырок и комплексов N_6 как в облучаемой зоне кристалла, так и в изначально невозбужденной части образца. Развитие цепной реакции приводит к увеличению степени выгорания анионной подрешетки, которое ведет к вырождению и угасанию реакции в образованном лазерным излучением очаге. Но ко времени угасания решетка вблизи зоны облучения оказывается достаточно возбужденной (большие концентрации носителей цепи), чтобы реакция перешла в самоускоряющийся режим. Вследствие этого образуется волна реакции, движущаяся по кристаллу с постоянной скоростью и амплитудой.

Моделирование инициирования кристаллов азида серебра с поверхности позволило определить зависимость скорости распространения реакции по кристаллу от констант модели k_r , k_1 и k_2 . На рис. 9 приведена зависимость скорости распространения реакции по кристаллу азида серебра от константы распада комплекса N_6 k_1 , на рис. 10 – от константы рекомбинации k_r .

При моделировании инициирования образцов лазерным пучком через узкие щели имеет место очаговый характер зарождения реакции. На рис. 11 представлены рассчитанные распределения концентрации реагентов по кристаллу через 230, 255 и 290 нс после импульса, при практически пороговой плотности энергии инициирования. При движении волны реакции из очагов, максимум концентрации реагентов в центре необлученной области значительно повышается (кривая при $t = 290$ нс). Данный эффект является аналогом хорошо известного «сверхадиабатического горения», когда температура в эпицентре между очагами поджога выше адиабатического предела.

Аналогичная ситуация возникает и при неравномерном распределении центров рекомбинации по образцу. При повышении плотности энергии

иницирующего импульса реакция автолокализуется с образованием нескольких очагов инициирования, в которых понижена концентрация центров рекомбинации. Таким образом, очаговый характер зарождения взрывного разложения АС может определяться неравномерным распределением по кристаллу центров обрыва цепи, либо неравномерным облучением.

Проведено моделирование процесса движения волны разветвленной цепной реакции в кристаллах с изменяющимся сечением. Показано, что в этом случае вероятность нелокальной генерации электронно-дырочной пары при разветвлении цепи принимает вид:

$$F(x, A) = \frac{1}{2r_0} \int A(y) \cdot \frac{S(y)}{S(x)} \cdot \exp\left(-\frac{|x-y|}{r_0}\right) dy. \quad (11)$$

Расчеты проводились при линейной зависимости сечения кристалла от координаты: $S(x)/S(x=0) = 1 \pm \gamma x$, где $\gamma = 0.45 \text{ мм}^{-1}$. Показано, что при движении волны реакции взрывного разложения в сторону уменьшения сечения, скорость выше (1.29 км/с), чем в нитевидных кристаллах с постоянным сечением (1.18 км/с). При движении реакции в сторону увеличения сечения, скорость оказывается ниже (1.14 км/с). Полученные зависимости совпадают с экспериментальными результатами.

В конце диссертации сформулированы **основные результаты и выводы работы и заключение.**

Основные результаты и выводы работы

1. Разработана методика и создан пакет прикладных программ для расчета скорости распространения и пространственных характеристик волны самораспространяющейся цепной реакции и теплового горения.

2. Проведено экспериментальное исследование процесса распространения волны реакции взрывного разложения АС, инициированного импульсным излучением неодимового лазера. Показано, что скорость движения волны реакции уменьшается на 11 % при предварительном облучении образца в течение 10 минут. Ширина переднего фронта волны реакции на полувысоте составляет $(110 \pm 10) \text{ мкм}$.

3. Проведено математическое моделирование диффузионного движения волны твердофазной цепной реакции по кристаллам АС. В рамках модели получено выражение для скорости распространения. Показано, что диффузионная модель не описывает процесс распространения реакции по кристаллам АС при импульсном инициировании взрывного разложения.

4. Экспериментально показано, что при движении реакции в сторону уменьшения сечения кристалла скорость распространения волны реакции взрывного разложения возрастает по сравнению со скоростью в образце постоянного сечения, а при движении в сторону увеличения сечения – скорость уменьшается.

5. Проведено моделирование процесса распространения волны цепной реакции с учетом нелокального характера стадии развития цепи в кристаллах АС. Основные рассчитанные закономерности процесса – величины скорости движения и ширины фронта волны, зависимости скорости от концентрации центров обрыва цепи и градиента ширины образца, очаговый характер зарождения реакции – согласуются с экспериментом.

Список цитируемой литературы:

1. Александров, Е. И. Влияние выгорания в окрестности поглощающих включений на процесс лазерного конденсированной среды / Е. И. Александров, О. Б. Сидонский, В. П. Ципилев // ФГВ. – 1991. – Т. 27. – № 3. – С. 7–12.
2. Адуев, Б. П. Предвзрывные явления в азидах тяжелых металлов / Б. П. Адуев, Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров, Ю. А. Захаров, А. Г. Кречетов // М.: ЦЭИ «Химмаш», 2002. – 116 с.
3. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий // М.: Наука, 1973. – 502 с.
4. Кригер, В. Г. Механизм твердофазной цепной реакции / В. Г. Кригер, А. В. Каленский, Ю. А. Захаров, В. П. Ципилев // Материаловедение. – 2006. – № 9. – С. 14–21.
5. Бонч-Бруевич, В. Л. Физика полупроводников. / В. Л. Бонч-Бруевич / М.: Наука, 1977. – 671 с.
6. Тюрин, Ю. И. Хемовозбуждение поверхности твердых тел. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2001. – 622 с.

Основные публикации

1. Боровикова, А. П. Кинетика взрывного разложения азида серебра / В. Г. Кригер, А. В. Каленский, В. П. Ципилев, А. П. Боровикова // Ползуновский вестник. – № 2–1. – 2006. – С. 77–82.
2. Боровикова, А. П. Propagation of the chain reaction wave along the silver azide crystal / V. G. Kriger, A. V. Kalensky, V. P. Tsipilev, A. P. Borovikova // Изв. вузов. Физика. – 2006. – № 10. – С. 248–250.
3. Боровикова, А. П. Математическое моделирование распространения волны химической реакции по кристаллу азида серебра / В. Г. Кригер, А. В. Каленский, А. П. Боровикова // Фундаментальные исследования. – 2006. – № 12. – С. 69–70.
4. Боровикова, А. П. Новый механизм распространения твердофазной цепной реакции / А. В. Каленский, В. Г. Кригер, Б. А. Сечкарев, М. В. Анапьева, А. П. Боровикова // Вестник ТГУ, серия «Математика. Кибернетика. Информатика». Приложение. – 2006. – № 19. – С. 87–90.
5. Боровикова, А. П. Закономерности зарождения, развития и распространения реакции взрывного разложения азидов тяжелых металлов / В. Г. Кригер, А. В. Каленский, В. П. Ципилев, А. А. Звекон, А. П. Боровикова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2007. – Т. 4. – № 2. – С. 109–113.

6. *Боровикова, А. П.* Зависимость критической плотности энергии инициирования взрывного разложения азида серебра от размеров монокристаллов / *В. Г. Кригер, А. В. Каленский, М. В. Ананьева, А. П. Боровикова* // Физика горения и взрыва. – 2008. – Т. 44. – № 2. – С. 76–78.

7. *Боровикова, А. П.* Закономерности разлета продуктов взрыва монокристаллов азида серебра / *А. В. Каленский, В. П. Цитилев, А. А. Звекон, А. П. Боровикова* // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2008. – Т. 5. – № 1. – С. 11–15.

8. *Боровикова, А. П.* Закономерности распространения реакции взрывного разложения кристаллов азидов серебра и свинца / *В. П. Цитилев, В. Г. Кригер, А. В. Каленский, А. А. Звекон, А. П. Боровикова* // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 66–69.

9. *Боровикова, А. П.* Диффузионная модель разветвленной цепной реакции взрывного разложения азидов тяжелых металлов / *В. Г. Кригер, А. В. Каленский, А. А. Звекон, М. В. Ананьева, А. П. Боровикова* // Химическая физика. – 2009. – Т. 28. – № 8. – С. 67–71.

10. *Borovikova, A.* Wave Parameters Determination of Azide Silver Explosive Decomposition Process / *V. Kriger, A. Kalenskii, A. Zvecov, A. Borovikova, A. Nikitin* // Proceedings of the 2011 IASPEP. Nanjing, Jiangsu, China, 2011. – Pp. 496–501.

11. *Боровикова, А. П.* Закономерности распространения реакции взрывного разложения по кристаллам азида серебра / *А. П. Боровикова, В. Г. Кригер, А. В. Каленский, А. А. Звекон* // Горячие точки химии твердого тела: химия молекулярных кристаллов и разупорядоченных фаз: тезисы докладов I Российского семинара. – Новосибирск: Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2010. – С. 7–8.

12. *Borovikova, A.* Determining the width of the reaction wave front in the explosive decomposition of silver azide / *V. G. Kriger, A. V. Kalenskii, A. A. Zvecov, A. P. Borovikova, E. A. Grishaeva* // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2012. – Vol. 48. – № 4. – Pp. 488–495.

Подписано к печати 4.09.2012. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Печать на ризографе.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 61/291

Кемеровский государственный университет, 650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6.
Отпечатано в типографии издательства «Кузбассвузиздат».
650043, г. Кемерово, ул. Ермака, 7. Тел. 58-34-48.