ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2023, том 42, № 9, с. 53–62

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 544.536

УПРАВЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ТЕТРАНИТРАТА ПЕНТАЭРИТРИТА К ВИДИМОМУ ЛАЗЕРНОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ ПУТЕМ ДОБАВКИ СТРУКТУРИРОВАННОГО НА НАНОУРОВНЕ ПОРОШКА ZnO:Ag

© 2023 г.
А. С. Зверев[1]*, А. А. Звеков[2], В. М. Пугачев[2], Ю. Н. Дудникова[1], Д. М. Руссаков[2], Д. Р. Нурмухаметов[1], А. Ю. Митрофанов[2]

[1]Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, Кемерово, Россия

[2]Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

**E-mail: anthon.zverev@yandex.ru*

Поступила в редакцию 22.07.2022;
после доработки 11.10.2022;
принята в печать 20.10.2022

В статье исследованы пороговые плотности энергии лазерного инициирования взрыва (чувствительность к лазерному воздействию) тетранитрата пентаэритрита (ТЭН), содержащего структурированный на наноуровне порошок оксида цинка, легированный серебром (ZnO:Ag), при воздействии излучения второй гармоники импульсного Nd:YAG-лазера с длиной волны 532 нм и постоянного излучения лазерного диода с длиной волны 450 нм. Данный материал потенциально способен обеспечить фотоинициирование ТЭНа по фотохимическому механизму. Также проведено сравнение порогов импульсного лазерного инициирования исследуемых составов с аналогичными составами на основе ТЭНа, содержащими наночастицы золота и обладающими схожими оптическими характеристиками, но химически инертными. Исследованы спектры поглощения материалов в ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК-области спектра. Порог лазерного инициирования взрыва композита ТЭН–ZnO:Ag импульсным излучением более чем в 3 раза ниже порога инициирования композита ТЭН – наночастицы золота при близких значениях оптической плотности. Введение 1 мас.% ZnO:Ag впервые позволило надежно (без отказов) инициировать ТЭН излучением видимого лазерного диода малой мощности. Полученные результаты и их сопоставление с литературными данными позволяют сделать обоснованное предположение о вкладе фотохимических стадий в процесс лазерного инициирования композита ТЭН–ZnO:Ag видимым лазерным излучением.

Ключевые слова: лазерное излучение, тетранитрат пентаэритрита, оксид цинка, лазерное инициирование, спектроскопия, наночастицы.

DOI: 10.31857/S0207401X23090145, **EDN:** DKHMHZ

ВВЕДЕНИЕ

Энергетические материалы (ЭМ) – общее название для группы веществ и композитов, способных к самоподдерживающейся химической реакции с выделением большого количества энергии и газообразных продуктов. К ним относятся взрывчатые вещества, пиротехнические составы, твердые топлива. Они используются для широкого круга задач, таких как оборонные технологии, строительство, добыча ископаемого сырья, космическая промышленность, системы катапультирования, аварийная газогенерация и других [1–6]. Вопросы безопасности занимают первоочередное место в применении энергетических материалов. Эти вопросы решаются путем постоянного совершенствования контролируемости и защищенности систем инициирования заряда энергетического материала, а также применения наиболее стабильных к внешним инициирующим стимулам энергетических материалов [1, 7, 8]. Лазерное инициирование (зажигание) открывает широкие перспективы для реализации этих решений. Оптоволоконные линии позволяют обеспечить помехозащищенное инициирование зарядов энергетических материалов с высокоточной синхронизацией. Основная часть работ, посвященных лазерному инициированию энергетических материалов, ставит перед собой цели непосредственного инициирования низкочувствительных ЭМ и полного исключения из состава фотодетонаторов инициирующих взрыв-

чатых веществ, являющихся источником основных рисков [9–12].

Основная сложность лазерного инициирования – прозрачность большинства энергетических материалов для лазерного излучения. Наиболее доступными и удобными для зажигания являются источники лазерного излучения в видимой и ближней ИК-области спектра. В то же время область собственного поглощения большинства ЭМ соответствует ближнему ультрафиолету. Единственным механизмом инициирования излучением с энергией кванта меньше собственного поглощения ЭМ является оптический пробой, происходящий преимущественно в дефектных областях (поверхность кристаллитов, поры, трещины) [9, 13], для которого требуются экстремально высокие плотности мощности лазерного излучения.

Таким образом, основной научной проблемой лазерного инициирования с момента ее появления в 60-е годы, был поиск оптимальных путей и инструментов передачи энергии лазерного излучения энергетическому материалу. Наиболее очевидным медиатором в данном процессе могут служить непрозрачные частицы, способные нагреваться под действием лазерного излучения и зажигать прилегающий слой ЭМ. При этом стимулом, приводящим к зажиганию прилегающего материала, может являться как непосредственный теплоперенос, так и формирование ударной волны при абляции частицы. В качестве таких добавок обычно используют аморфный углерод [14–16], нанотрубки [17], нано- и микро-дисперсные частицы металлов [18, 19]. Значительное число авторов указывают на высокую перспективность применения именно нанодисперсных порошков металлов, из-за возможности их нагрева до критической температуры зажигания меньшей энергией лазерного излучения и потенциальной возможности оптимизации оптических свойств путем варьирования размера и формы частиц [20–22]. Наиболее эффективной добавкой является нанодисперсный порошок алюминия, который обладает большой химической активностью и при интенсивном нагреве способен экзотермически окисляться энергетическим материалом или продуктами его разложения [23, 24]. Такое окислительно-восстановительное взаимодействие ЭМ с добавкой может приводить к образованию очагов горения внутри образца.

Также существуют добавки, увеличивающие чувствительность энергетических материалов к лазерному излучению (плотность энергии лазерного излучения, необходимая для инициирования взрыва материала), действие которых основано на фотохимических или фотокаталитических процессах [25, 26]. Такие композиты могут обладать значительно меньшим показателем поглощения на длине волны инициирующего излучения, но за счет фотохимического процесса разложения энергетического материала, находящегося в контакте с сенсибилизатором, приобретать чувствительность к лазерному излучению.

В качестве модельного энергетического материала использован тетранитрат пентаэритрита (ТЭН). Опубликовано большое количество экспериментальных работ, посвященных успешному увеличению чувствительности данного материала к лазерному излучению, что позволяет оценить эффективность предлагаемого здесь подхода. В данной работе в качестве основной фотосенсебилизурющей добавки рассматривается структурированный на наноуровне порошок оксида цинка, легированный серебром. Данный материал обладает сравнительно высоким показателем поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, а также потенциальной фотокаталитической активностью. Оксид цинка – один из наиболее часто применяемых в качестве катализатора и фотокатализатора материал [27–29]. Оксид цинка, легированный серебром, проявляет более высокую фотокаталитическую активность [30]. Потенциальная способность нанодисперсного порошка ZnO:Ag выступать как центром нагрева материала, так и фотокатализатором разложения обуславливает актуальность его исследования в качестве фотосенсибилизирующей добавки энергетических материалов к лазерному излучению. Сравнение с наночастицами золота, имеющими интенсивное плазмонное поглощение в той же спектральной области (около 530 нм), но не способными вступать с ТЭНом в химическое взаимодействие, позволит построить экспериментально обоснованные гипотезы о вкладе фотохимического механизма в процесс инициирования взрыва композита ТЭН–ZnO:Ag.

Таким образом, целью работы является определение порогов лазерного инициирования композитов ТЭН–ZnO:Ag и ТЭН – наночастицы золота импульсным лазерным излучением с длиной волны 532 нм и постоянным лазерным излучением с длиной волны 450 нм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез и характеризация материалов

Композитный нанодисперсный порошок ZnO:Ag был изготовлен методом экзотермического синтеза из водного раствора нитратов цинка и серебра, вступающих в реакцию с сахарозой. Для этого нитраты растворяли в небольшом количестве ди-

стиллированной воды (70 мл), нагревали до кипения и упаривали приблизительно до 20 мл. К раствору добавляли 4.5 г сахарозы. Соотношение исходных реагентов рассчитывалось так, чтобы масса образовавшегося оксида цинка составляла 4 г, а мольное содержание серебра в композите было равно 5%. Полученный раствор помещали в муфельную печь, предварительно нагретую до температуры 330°C. После испарения большей части воды происходило воспламенение насыщенного раствора с образованием твердой пены из продуктов. При этом продукт полностью занимал объем стеклянного стакана (250 мл) при синтезе 4 г оксида цинка. После этого порошок перемещали в керамическую чашку и кальцинировали в муфельном шкафу в течение 3 ч при температуре 450°C для полного отжига углерода. Получившийся продукт измельчали в агатовой ступке.

Коллоидный раствор наночастиц золота был получен методом Френца (цитратный метод) [31], основанным на восстановлении золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия. Нагревали 100 мл 0.001 М раствора $HAuCl_4$. После того как раствор начинал кипеть, добавляли 2.5 мл 1%-ного (0.039 М) водного раствора цитрата натрия ($Na_3C_6H_5O_7$). Кипячение продолжалось при непрерывном интенсивном перемешивании раствора до появления рубиново-красной окраски (~5 мин). Когда раствор приобретал окончательный рубиново-красный цвет, прекращали перемешивание и нагревание. Стакан снимали с плиты, раствор охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при этой температуре еще 10–15 мин для окончательного созревания. Массовая концентрация золота в гидрозоле была равна 0.15 мг/мл. Средний размер частиц золота составлял 50 нм.

Для получения изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), был использован микроскоп Jeol JEM–2100 (Japan). Дифрактограммы композита ZnO:Ag были зарегистрированы с использованием дифрактометра ДРОН-8 (АО “ИЦ “Буревестник”, Россия). Длина волны рентгеновского излучения – 1.5406 Å.

Исследование наночастиц порошка ZnO:Ag проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020 “Micromeritics” (Micromeritics Instrument Corporation, USA). Величину удельной поверхности образцов получали из анализа изотерм адсорбции–десорбции N_2 при –196°C (77 K). Удельную поверхность пор рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Тейлора (BET). Объем мезопор определяли с помощью метода Баррета–Джойнера–Халенды (BJH).

Смесевой состав ТЭНа с включениями наночастиц золота приготавливали следующим образом. Порошок ТЭНа массой 400 мг (размер частиц в максимуме распределения 1–2 мкм) заливали гексаном и помещали в ультразвуковую ванну, затем, не останавливая воздействие ультразвука, в него порциями по 1 мл добавляли водный коллоидный раствор наночастиц золота необходимого объема (из расчета 0.15 мг/мл). Смесь находилась под действием ультразвука 30 мин. Для приготовления композита ТЭН–ZnO:Ag к одному грамму ТЭНа добавляли 10 мг порошка ZnO:Ag. Смесь заливали гексаном и гомогенизировали в течение 30 мин под действием ультразвука.

Затем смеси высушивались и впрессовывались в специальной пресс-форме в отверстие диаметром 3 мм в пластине-держателе. Толщина пластины и образца композита ТЭН–Au была равна 1 мм, а вес образца составлял ≈14 мг. Для образцов ТЭН–ZnO:Ag толщина образца была уменьшена вдвое, так как успешное инициирование образца толщиной 1 мм повреждало экспериментальную сборку. Толщина образца и шайбы-держателя была равна 0.5 мм, а масса таблетки составляла ≈7 мг. Опыт предыдущих исследований инициирования образцов ТЭНа без включений показывает, что уменьшение толщины образца не влияет на порог инициирования.

Исследование оптических свойств материалов

Для регистрации спектров диффузного отражения из порошка ZnO:Ag формовали таблетку в углублении формы держателя. Спектры регистрировали с помощью сканирующего спектрофотометра UV-3600 компании Shimadzu (Japan), оснащенного светоинтегрирующей сферой ISR-3100. В качестве стандарта, относительно которого регистрировались спектры, использовали сульфат бария. Полученные спектры диффузного отражения пересчитывали с использованием формулы Кубелки–Мунка.

Для регистрации спектров поглощения прессованных таблеток композита ТЭН–Au был использован тот же спектрофотометр. Образцы, приготовленные аналогично используемым для измерения порога инициирования, но толщиной 0.5 мм, закрепляли на специальном держателе с диафрагмой диаметром 3 мм. Так как композит ТЭН–ZnO:Ag обладает высоким коэффициентом экстинкции за счет интенсивного рассеяния, для изучения его оптического поглощения была подготовлена специальная таблетка диаметром 5 мм, имеющая меньшую толщину: 0.3 мм. Для данного образца измеряли полное пропускание с использованием светоинтегрирующей сферы ISR-3100. Все спектры регистрировались с шагом в 0.2 нм. Для спектров пропускания ширина оптической щели составляла 1 нм, для спектров диффузного отражения – 3 нм.

Оценка эффективного показателя экстинкции, k_{ef} исследуемых объектов импульсным оптико-

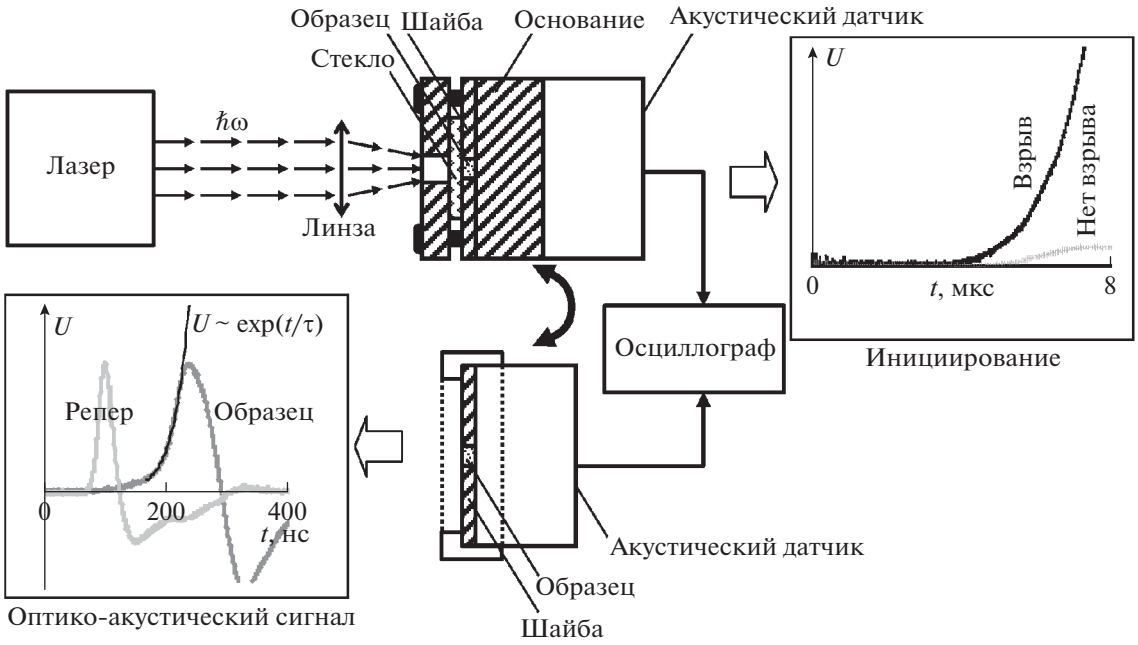

Рис. 1. Схема экспериментальной установки для оптико-акустических измерений и лазерного инициирования.

акустическим методом проводилась на установке, собранной по схеме с прямой регистрацией оптико-акустического сигнала [32] (рис. 1). Для их возбуждения использовалось излучение второй гармоники импульсного Nd:YAG-лазера LQ929 компании СОЛАР ЛС (Беларусь), работающего в режиме модуляции добротности с длительностью импульса 14 нс. Плотность энергии в импульсе, составляющая 30–50 мДж/см^2, была выбрана, с одной стороны, для минимального повреждения образцов во время импульса, и являлась, с другой стороны, достаточной для получения осциллограмм акустического отклика. Шайба-держатель с образцом закреплялась на алюминиевой задержке, покрытой для лучшего контакта глицерином. Измерение проводили с помощью акустического датчика на основе пьезокерамики ЦТС-19 с регистрацией сигнала цифровым осциллографом LeCroy WJ332A компании Teledyne LeCroy (USA). Синхронизация элементов установки осуществлялась внутренним генератором блока управления лазера.

Возрастающий участок полученной оптико-акустической кривой (рис. 1) аппроксимировали экспоненциальной зависимостью $U \sim \exp(t/\tau)$, где $\tau = (k_{ef}c)^{-1}$ – время релаксации и c – скорость звука в ТЭНе. В случае, если время τ, полученное из данной аппроксимации, значительно больше длительности лазерного импульса, можно оценить эффективный показатель экстинкции образца (k_{ef}). Предельное значение эффективного показателя экстинкции, которое можно найти этим методом, при длительности лазерного импульса 14 нс и скорости звука в ТЭНе 2500 м/с [32] составляет 280 см$^{-1}$.

Исследование чувствительности энергетических композитов к лазерному излучению

Полученные образцы были инициированы излучением Nd:YAG-лазера LDLP10-1500 компании LaserDream (China) для образцов ТЭН–ZnO:Ag, а также Nd:YAG-лазера LQ929 (СОЛАР ЛС, Беларусь) для образцов ТЭН-золото с одинаковой длительностью импульса, составляющей ≈14 нс. Была использована вторая гармоника лазеров (532 нм). Также были проведены испытания с использованием диодного лазера AP-OEM-YD-P-0450-20-5A1K (China), работающего в непрерывном режиме с длиной волны 450 нм. Плотность энергии контролировали пироэлектрическим измерителем энергии OPHIR PE50BF-DIF-C компании Ophir Photonics (Israeli) и измерителем энергии Gentec QE25LP-H-MB-QED-INT-D0 компании GENTEC ELECTRO-OPTICS, INC. (Canada) с погрешностью измерения энергии 3%. Для точного сопоставления с плотностью энергии на образце измерялась энергия импульса излучения, проходящего через пустую пластину-держатель образца, установленную на то же место, что и при инициировании. Пучок постоянного диодного лазера с длиной волны 450 нм имел выраженное

неоднородное распределение мощности по сечению, близкое к гауссовому. Для оценки плотности энергии использовалась центральная часть пучка диаметром 1.2 мм. Принципиальная схема экспериментальной установки также приведена на рис. 1.

Используемые в работе условия эксперимента обеспечивают безопасное и воспроизводимое получение результатов, однако не позволяют установить, является ли наблюдаемый взрывной процесс детонацией. В связи с этим в качестве критериев успешного инициирования авторами используются одновременно наблюдаемые характерный интенсивный акустический отклик (рис. 1), отсутствие частиц образца в экспериментальной сборке и характерный след, оставляемый газообразными продуктами на основании экспериментальной сборки. Были построены зависимости вероятности взрыва образца от плотности энергии инициирующего импульса. Для каждой плотности энергии проводилось инициирование минимум 10 образцов. В случае постоянного лазерного воздействия строилась аналогичная зависимость для определенного времени облучения (плотности энергии) с использованием результатов инициирования 25 образцов. Пороги лазерного инициирования определены как плотность энергии, необходимая для успешного инициирования 50% образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированный материал ZnO:Ag представлял собой порошок фиолетового цвета. На рис. 2*а* и *б* представлено ПЭМ-изображение наночастиц порошка и распределение их по размерам. Материал представлен агломератами из частиц с размерами в несколько десятков нанометров. Удельная поверхность, определенная с помощью метода BET, составила 17 $м^2/г$. Пористая структура материала представлена преимущественно мезопорами с удельным объемом $6.2 \cdot 10^{-2}$ $см^3/г$. На рис. 2*в* представлена дифрактограмма порошка ZnO:Ag. На ней кроме рефлексов оксида цинка [33] можно выделить пики, соответствующие металлическому серебру [34]. Средние размеры кристаллитов оксида цинка и серебра, определенные по методу Шеррера, равны 60–70 нм, что в основном соответствует размерам частиц, наблюдаемых на ПЭМ-изображениях.

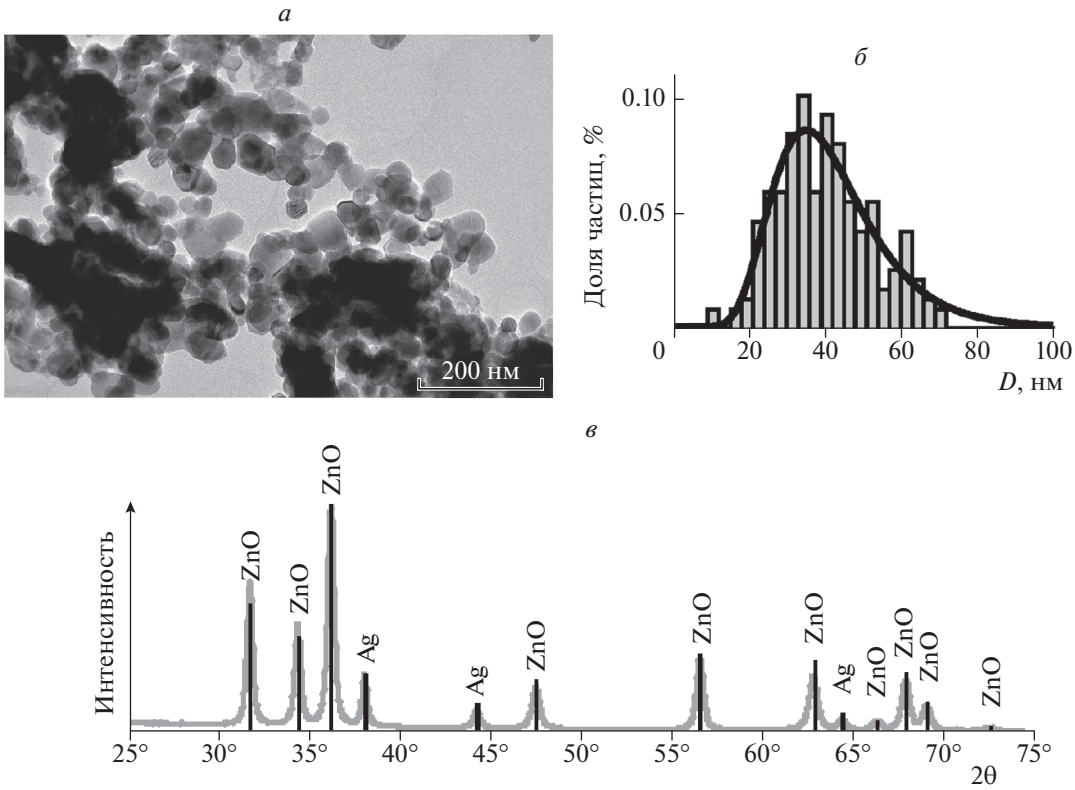

Рис. 2. *а* – ПЭМ-изображение наночастиц порошка ZnO:Ag, *б* – распределение частиц ZnO:Ag по размерам, *в* – дифрактограмма порошка ZnO:Ag; вертикальные линии показывают рефлексы оксида цинка [33] и металлического серебра [34].

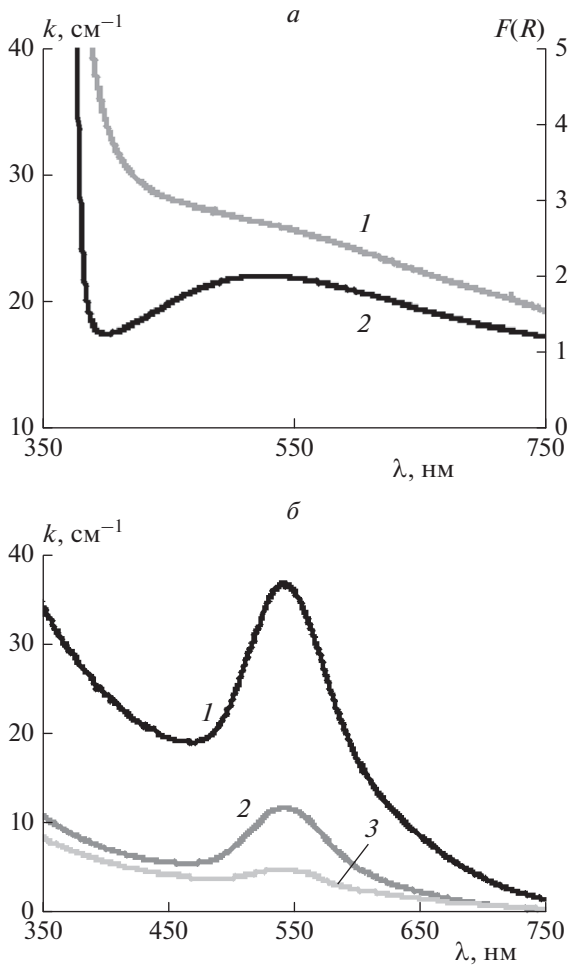

Рис. 3. *а* – Спектр диффузного отражения наночастиц порошка ZnO:Ag (*1*), преобразованный по функции *F*(*R*) Кубелки–Мунка, и спектр поглощения таблетки ТЭН + 1% ZnO:Ag; *б* – спектры поглощения таблеток ТЭН–золото с различной массовой концентрацией наночастиц золота: *1* – ТЭН + 1% Au, *2* – ТЭН + 0.3% Au, *3* – ТЭН + 0.1% Au.

На рис. 3*а* приведены спектр диффузного отражения нанодисперсного порошка ZnO:Ag и спектр поглощения таблетки ТЭН–ZnO:Ag. Материал имеет широкую полосу поглощения в видимой области спектра с максимумом в районе 530 нм, хвост которой уходит в инфракрасную область. На рис. 3*б* представлены спектры поглощения таблеток ТЭН–Au с различной массовой концентрацией наночастиц золота. Максимум плазмонной полосы поглощения в коллоидном растворе соответствует 531 нм. В таблетках ТЭН-золото максимум немного смещен в длинноволновую область, приблизительно на 15 нм, но в образцах сохраняется интенсивное поглощение света на длине волны 532 нм. В табл. 1 приведены значения показателей поглощения, а также эффективных показателей экстинкции образцов, содержащих наночастицы золота и ZnO:Ag. Для всех образцов эффективный показатель экстинкции, измеренный оптико-акустическим методом, значительно выше, чем измеренный спектрофотометрически показатель поглощения. Для композитов с добавлением наночастиц золота наблюдается линейное возрастание показателей поглощения с увеличением концентрации. Композит ZnO:Ag наиболее близок по своим оптическим характеристикам к композиту с концентрацией наночастиц золота 1 мас. %.

На рис. 4 приведены кривые вероятности взрыва поликристаллических образцов чистого ТЭНа [25], ТЭНа с добавкой наночастиц золота и нанодисперсного порошка ZnO:Ag. Соответствующие пороги инициирования приведены в табл. 1. Формальный порог инициирования чистого ТЭНа можно оценить равным как 3.5 Дж/см^2, однако даже при 5 Дж/см^2 не наблюдается 100%-ной вероятности взрыва. Добавка наночастиц золота заметно понижает порог лазерного инициирования ТЭНа второй гармоникой Nd:YAG-лазера. Пороги композитов с концентрациями наночастиц золота 0.1, 0.3 и 1 мас. % оказались очень близки. Наименьший порог инициирования, составивший 2.1 Дж/см^2, зарегистрирован для композита с концентрацией Au, равной 1%. Композит с добавкой 1 мас. % ZnO:Ag продемонстрировал заметно более низкий порог инициирования: 0.49 Дж/см^2. Время задержки взрыва во всех экспериментах по инициированию импульсным лазерным излучениям составляло несколько микросекунд.

Несмотря на заметное увеличение показателя поглощения образцов композитов ТЭН–Au, с увеличением концентрации наночастиц Au порог инициирования изменяется довольно слабо, и даже при наибольшей концентрации добавки он уменьшается менее чем в 2 раза. Состав ТЭН–ZnO:Ag имеет близкие оптические характеристики с композитом ТЭН + 1% Au, однако понижает порог инициирования более чем в 7 раз. Так, ZnO:Ag обладает не меньшим сенсибилизирующим эффектом, чем порошок алюминия с частицами наноразмера, который понижает порог инициирования ТЭНа до 0.3–0.7 Дж/см^2 в зависимости от условий газодинамической разгрузки [19, 35].

Золото – абсолютно химически инертная добавка, которая при воздействии лазерного излучения может эффективно разогревать окружающий материал или образовывать ударные волны при абляции частиц. Разогретый до жидкого или газообразного состояния алюминий способен непосредственно реагировать с окружающими ма-

Таблица 1. **Сопоставление оптических характеристик и порогов лазерного зажигания материалов**

Материал	Показатель поглощения* k, см$^{-1}$	Эффективный показатель экстинкции** k_{ef}, см$^{-1}$	Пороговая плотность энергии инициирования, Дж/см^2	
			λ = 532 нм	λ = 450 нм
ТЭН	≈0	≈0	3.5	Не инициируется
ТЭН + 0.1% Au	5	60	2.5	–
ТЭН + 0.3% Au	12	105	2.4	–
ТЭН + 1% Au	36	≈250	2.1	–
ТЭН + 1% ZnO:Ag	26	160	0.49	45

* Определенный спектрофотометрическим способом.
** Определенный оптико-акустическим способом.

териалами, способными выступать в качестве окислителя, например нитроэфирами, что позволяет образовывать более эффективные очаги зарождения взрывной реакции – горячие точки [23]. В случае нанодисперсного порошка ZnO:Ag эффективная реакция окисления ТЭНом какого-либо из его компонентов представляется маловероятной. Но зарегистрированное нами значительное понижение порога инициирования ТЭНа позволяет предположить, что существует вклад дополнительного механизма, кроме теплового. Таким механизмом может быть фотохимическое разложение молекулы ТЭНа. Быстрый распад молекулы ТЭНа при переносе на нее дополнительного электрона теоретически описан в работе [36] и экспериментально подтвержден на примере композитного материала ТЭН–MgO в работе [26]. При этом ключевой стадией этих процессов является именно перенос заряда, генерируемого внешним источником излучения от фотокатализатора на ТЭН, приводящий к образованию метастабильного анион-радикала, способного экзотермиче-

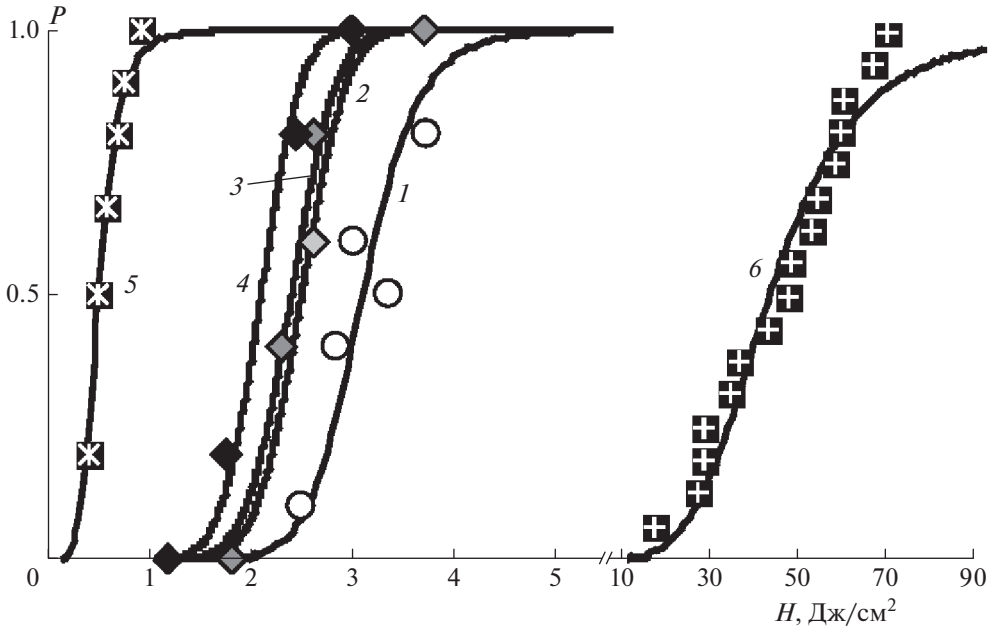

Рис. 4. Кривые вероятности (P) взрыва поликристаллических образцов чистого ТЭНа (*1*), ТЭНа с добавкой наночастиц золота (*2* – 0.1%, *3* – 0.3%, *4* – 1%) при инициировании наносекундным импульсом с λ = 532 нм и ТЭНа с добавкой наночастиц порошка ZnO:Ag (*5* – 1%, *6* – 10%) при инициировании наносекундным импульсом с λ = 532 нм (*5*) и непрерывным диодным лазером с λ = 450 нм (*6*).

ски разлагаться, запуская процесс взрывной реакции. Как чистый оксид цинка, так и материалы, схожие с исследуемым нанодисперсным порошком, в данной работе проявляют большую фотокаталитическую активность. Композитные материалы на основе оксида цинка, легированного серебром, способны более эффективно участвовать в данном процессе из-за разделения зарядов. В них возможен перенос электронов на металлические наночастицы серебра. Также такие материалы способны проявлять фотокаталитическую активность под действием видимого излучения [30, 37]. Для подтверждения данной гипотезы требуются дополнительные исследования.

Излучением лазерного диода с длиной волны 450 нм (плотность мощности на поверхности образца – 450 Вт/см^2) были успешно инициированы образцы композита ТЭН–ZnO:Ag (рис. 4). Порог инициирования составил 45 Дж/см^2 (время задержки взрыва – 100 мс). Это значение кажется чрезвычайно высоким по сравнению с пороговым значением плотности энергии при инициировании импульсным лазером. Пороговая энергия зажигания лазерным диодом составляет 500 мДж при мощности лазерного излучения менее 12 Вт, а второй гармоникой Nd:YAG-лазера – около 35 мДж при мощности импульса порядка 2.5 МВт. Таким образом, при уменьшении мощности лазерного излучения больше чем на 5 порядков порог увеличился менее чем в 15 раз. С технической точки зрения переход от импульсных источников излучения к лазерным диодам является логичным шагом к практическому применению оптического зажигания. В работе [38] продемонстрирована возможность зажигания составов на основе комплексного перхлората ртути (II) с 1-Н-5-гидразино-тетразолом излучением лазерного диода с длиной волны 445 нм. Результаты настоящей работы показывают применимость композитных составов на основе ТЭНа, технологически более простых в производстве, чем тетразольные комплексы, для создания оптических детонаторов с инициированием лазерным излучением непрерывного действия. Также стоит отметить, что примеры успешного зажигания ТЭНа постоянным лазером небольшой мощности (порядка десятков Вт) в литературе отсутствуют. При этом в качестве причины называется не высокая термическая стабильность ТЭНа, а большое различие между температурами его плавления и зажигания, что приводит к сгоранию образца без взрыва. Данный результат описан в работе [22] при зажигании ТЭНа с добавкой полых наноразмерных сфер золота лазерным диодом с длиной волны 810 нм и плотностью мощности около 1400 Вт/см^2. Максимум плазмонной полосы поглощения используемых авторами [22] полых частиц золота совпадал с длиной волны лазерного диода. Несмотря на это, им не удалось инициировать композит на основе ТЭНа. В настоящей работе нам удалось успешно инициировать все испытанные образцы композита ТЭН–ZnO:Ag при времени задержки, не превышающем 160 мс, что также может свидетельствовать о вкладе фотохимического механизма в процесс инициирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые продемонстрирована возможность надежного инициирования композитного состава на основе ТЭНа постоянным видимым лазерным излучением (450 нм) с мощностью ≈12 Вт. Были успешно инициированы все испытанные образцы композита ТЭН–ZnO:Ag; пороговая плотность энергии составила 45 Дж/см^2 (500 мДж), что соответствует среднему времени задержки взрыва 100 мс.

Для достижения этого результата методом экзотермического синтеза из водного раствора был получен композитный структурированный на наноуровне порошок оксида цинка, легированный серебром. Полученный порошок представлен кристаллитами с размерами порядка нескольких десятков нанометров и имеет достаточно высокую удельную поверхность: 15 м^2/г. Материал обладает сравнительно высоким оптическим поглощением в видимой и ближней инфракрасной областях спектра с максимумом в зеленой области спектра (≈530 нм).

Добавка 1 мас.% полученного нанодисперсного порошка ZnO:Ag в ТЭН уменьшает его порог инициирования импульсным лазерным излучением с длиной волны 532 нм более чем в 7 раз относительно чистого ТЭНа. Это значение в несколько раз превосходит пороги инициирования композита с добавкой наночастиц золота, выступающего в качестве объекта сравнения со схожими оптическими характеристиками, но химически неактивного. Несмотря на близкий показатель поглощения, наночастицы золота понижают порог инициирования ТЭНа импульсным лазерным излучением всего в 2 раза. Таким образом можно предположить, что процесс инициирования композита ТЭН–ZnO:Ag может сочетать в себе как фотохимический, так и тепловой механизм начальных стадий зажигания ТЭНа.

А.С. Зверев выражает благодарность за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 19-33-60013, тема “Синтез фотосенсибилизатора ZnO:Ag. Лазерное инициирование энергетических компози-

тов”). А.А. Звеков выражает благодарность за поддержку в рамках гранта Президента РФ (проект МД-3502.2021.1.2, тема “Исследование оптических свойств наночастиц в прозрачной матрице”). Д.М. Руссаков выражает благодарность за финансовую поддержку Министерству науки и высшего образования Российской Федерации: проект FZSR-2020-0007 в рамках госзадания (тема № 075-03-2020-097/1), обеспечившую бесперебойную работу ПЭМ Jeol JEM–2100. Ю.Н. Дудникова выражает благодарность за финансовую поддержку в рамках госзадания Центра коллективно пользования ФИЦ УУХ СО РАН (тема № 121033100144-8), обеспечившую бесперебойную работоспособность установки ASAP-2020 “Micromeritics”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Орленко Л.П.* Физика взрыва. В 2 т. М.: Физмалит, 2004.
2. *Badgujar D.M., Talawar M.B., Asthana S.N., Mahulikar P.P.* // J. Hazard. Mater. 2008. V. 151. № 2–3. P. 289; https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.039
3. *Talawar M.B., Sivabalan R., Mukundan T. et al.* // Ibid. 2009. V. 161. № 2–3. P. 589; https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.011
4. *Sabatini J.J., Johnson E.C.* // ACS omega. 2021. V. 6. № 18. P. 11813; https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01115
5. *Muravyev N.V., Monogarov K.A., Schaller U. et al.* // Propellants, Explos. Pyrotech. 2019. V. 44. № 8. P. 941; https://doi.org/10.1002/prep.201900060
6. *Гудкова И.Ю., Зюзин И.Н., Лемперт Д.Б.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 34; https://doi.org/10.31857/S0207401X2201006X
7. *Zeman S., Jungová M.* // Propellants, Explos. Pyrotech. 2016. V. 41. № 3. P. 426; https://doi.org/10.1002/prep.201500351
8. *Sikder A.K., Sikder N.* // J. Hazard. Mater. 2004. V. 112. № 1–2. P. 1; https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.003
9. *Таржанов В.И.* Быстрое инициирование ВВ. Особые режимы детонации. Снежинск: Изд-во РФЯЦ-ВНИИТФ, 1998.
10. *Bowden M.D., Cheeseman M., Knowles S.L., Drake R.C.* // Proc. Intern. Conf. “Optical Technologies for Arming, Safing, Fuzing, and Firing III”. V. 6662. SPIE, 2007. P. 70; https://doi.org/10.1117/12.734225
11. *Ahmad S.R., Cartwright M.* Laser ignition of energetic materials. Chichester: John Wiley & Sons, 2014; https://doi.org/10.1002/9781118683521
12. *De Yong L., Nguyen T., Waschl J.* Laser Ignition of Explosives, Pyrotechnics and Propellants: A Review. Report DSTO-TR-0068, Defence Science and Technology Organisation, Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Canberra, Australia, 1995.
13. *Brish A.A., Galeev I.A., Zaitsev B.N. et al.* // Combust. Explos. Shock Waves. 1969. V. 5. № 4. 326; https://doi.org/10.1007/BF00742068
14. *Aluker E.D., Zverev A.S., Krechetov A.G. et al.* // Russ. Phys. J. 2014. V. 56. № 12. P. 1357; https://doi.org/10.1007/s11182-014-0186-x
15. *Fang X., McLuckie W.G.* // J. Hazard. Mater. 2015. V. 285. P. 375; https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.006
16. *Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 13; https://doi.org/10.31857/S0207401X22030025
17. *De N.N., Cummock N.R., Gunduz I.E., Tappan B.C.* // Combust. and Flame. 2016. V. 167. P. 207; https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.02.011
18. *Tarzhanov V.I., Sdobnov V.I., Zinchenko A.D., Pogrebov A.I.* // Combust. Explos. Shock Waves. 2017. V. 53. № 2. P. 229; https://doi.org/10.1134/S0010508217020149
19. *Aduev B.P., Nurmukhametov D.R., Liskov I.Y. et al.* // Combust and Flame. 2020. V. 216. P. 468; https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.10.037
20. *Kalenskii A.V., Anan'eva M.V., Zvekov A.A., Zykov I.Y.* // Combust. Explos. Shock Waves. 2016. V. 52. № 2. P. 234; https://doi.org/10.1134/S0010508216020143
21. *Fang X., Sharma M., Stennett C., Gill P.P.* // Combust and Flame. 2017. V. 183. P. 15; https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.05.002
22. *Wilkins P.R.* Laser Deflagration-to-Detonation in Ke-to-RDX doped with Resonant Hollow Gold Nanoshells (No. LLNL-CONF-656673). 2014; https://www.osti.gov/servlets/purl/1149566
23. *Wang H., Jacob R.J., DeLisio J.B., Zachariah M.R.* // Combust and Flame. 2017. V. 180. P. 175; https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.02.036
24. *Коротких А.Г., Сорокин И.В., Архипов В.А.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 41; https://doi.org/10.31857/S0207401X22030074
25. *Tsyshevsky R., Zverev A.S., Mitrofanov A.Y. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 43. P. 24835; https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08042
26. *Kuklja M.M., Tsyshevsky R., Zverev A.S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 43. P. 25284; https://doi.org/10.1039/D0CP04069J
27. *Ong C.B., Ng L.Y., Mohammad A.W.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2018. V. 81. P. 536; https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020
28. *Pirhashemi M., Habibi-Yangjeh A., Pouran S.R.* // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 62. P. 1; https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.01.012
29. *Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н., Трахтенберг Л.И.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 76; https://doi.org/10.31857/S0207401X21120062

30. *Liu Y., Zhang Q., Yuan H. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 868. P. 8723; https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158723

31. *Frens G.* // Nature. Phys. Sci. 1973. V. 241. P. 20; https://doi.org/10.1038/physci241020a0

32. *Aduev B.P., Nurmukhametov D.R., Belokurov G.M. et al.* // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. № 3. P. 412; https://doi.org/10.1134/S0030400X18030049

33. *Kihara K., Donnay G.* // Can. Mineral. 1985. V. 23. № 4. P. 647; https://pubs.geoscienceworld.org/canmin/article-abstract/23/4/647/11836/Anharmonic-thermal-vibrations-in-ZnO

34. *Wyckoff R.W.G., Wyckoff R.W.* Crystal structures V. 1. N.Y.: Interscience Publ., 1963.

35. *Aduev B.P., Nurmukhametov D.R., Zvekov A.A. et al.* // Tech. Phys. 2019. V. 64. № 2. P. 143; https://doi.org/10.1134/S1063784219020026

36. *Tsyshevsky R.V., Rashkeev S.N., Kuklja M.M.* // Surf. Sci. 2015. V. 637. P. 19; https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.01.021

37. *Fageria P., Gangopadhyay S., Pande S.* // RSC Adv. 2014. V. 4. № 48. P. 24962; https://doi.org/10.1039/C4RA03158J

38. *Gerasimov S.I., Kuz'min V.A., Ilyushin M.A.* // Tech. Phys. Lett. 2015. V. 41. № 4. P. 338; https://doi.org/10.1134/S1063785015040070