

## ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ФАКЕЛЕ, СОЗДАВАЕМОМ ОБЛУЧЕНИЕМ СЕРЫ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ

*А.Я.Воробьев*

Химические реакции в лазерном факеле изучались ранее для случая газофазной абляции вещества мишени лазерным импульсом [1-9]. Цель данной работы состоит в исследовании теплового эффекта экзотермических химических превращений в факеле, когда процесс абляции осуществляется в виде разлета дисперсной жидкой и твердой фаз.

В экспериментах использовался неодимовый лазер с длительностью импульса 50 нс и плотностью мощности 1-200 МВт/см<sup>2</sup>. Исследуемый образец облучался внутри калориметра [5,7] в виде протяженной цилиндрической полости из алюминия. Для предотвращения химического взаимодействия факела со стенками калориметра внутренняя поверхность полости анодировалась для образования пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со свойствами корунда. Угол падения лазерного излучения на образец составлял 30°. Конфигурация калориметра обеспечивала измерение суммы энергии лазерного импульса  $W$  и энергии  $E$ , выделяемой химическими реакциями в факеле. Величина  $W$  измерялась прибором ИМО-2Н, на который стеклянным клином отводилась часть падающего лазерного излучения. Погрешности измерений  $(W + E)$  и  $W$  не превышали  $\pm 9$  и  $\pm 7\%$  соответственно. Лазерное излучение фокусировалось на образец в пятно площадью  $S = 0.1$  см<sup>2</sup>. Опыты осуществлялись в воздухе, азоте, гелии и смесях кислорода с гелием атмосферного давления. На основании измерений  $(W + E)$  и  $W$  определялся коэффициент энерговыделения  $K = (W + E)/W$  в зависимости от плотности энергии падающего лазерного излучения  $Q = W/S$ .

Найденные зависимости  $K(Q)$  в азоте и воздухе показаны на рис. 1. Для азота  $K \approx 1$  во всем исследованном диапазоне  $Q$ , что объясняется отсутствием химического взаимодействия серы с азотом [10]. В воздухе наблюдается скачок величины  $K$  в несколько раз, то есть имеется значительный экзотермический эффект химических реакций в лазерном факеле.

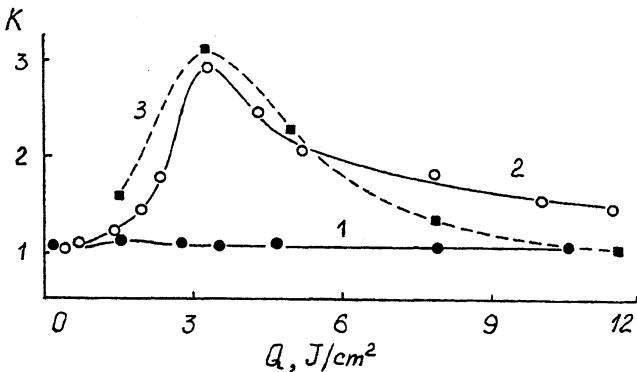


Рис. 1. Зависимости  $K(Q)$  (1 — в азоте, 2 — в воздухе, 3 — расчет с использованием энтальпии образования  $\text{SO}_2$  и измеренных значений  $m$ ).

Для сбора и анализа как продуктов абляции, так и твердых продуктов химических превращений, проводилось облучение образца внутри коллектора в виде прозрачной стеклянной трубки. Условия облучения мишени были такими же, как в калориметре. В воздухе при  $Q$ , превышающих порог повреждения серы ( $Q > 0.4 \pm 0.2 \text{ Дж/см}^2$ ), на внутренней поверхности коллектора оседал слой дисперсных частиц серы с максимумом их выброса из мишени в направлении отраженного лазерного луча. Размеры частиц были в основном в пределах 1.5–40 мкм. Присутствовало также небольшое количество более крупных фрагментов размером до 150 мкм, имевших оплавленный внешний вид.

Наблюдаемая картина продуктов разрушения указывает на гетерогенный характер системы химического взаимодействия в лазерном факеле. В области  $Q \gtrsim 5 \text{ Дж/см}^2$  дополнительно к валету частиц серы образовывалась пленка синего цвета, характерного для соединения  $\text{S}_2\text{O}_3$  [10]. Количество серы в виде частиц хрупкого откола было небольшим.

В области  $Q \lesssim 5 \text{ Дж/см}^2$  в коллекторе оседала только сера, поэтому результатом химического взаимодействия являются газообразные продукты. В этом случае взвешиванием коллектора вместе с образцом до и после облучения определялась масса серы  $m$ , которая расходуется на образование газофазных продуктов. По изменению окраски йод-крахмального раствора [10] было установлено, что газообразные продукты содержат двуокись серы. В интервале температур 300–1000 К изменение энтальпии образования  $\text{SO}_2$  составляет не более 10% [11]. Расчет  $K$  по энтальпии образования  $\text{SO}_2$  для данного температурного интервала и измеренным значениям  $m$  дает зависимость  $K(Q)$ ,

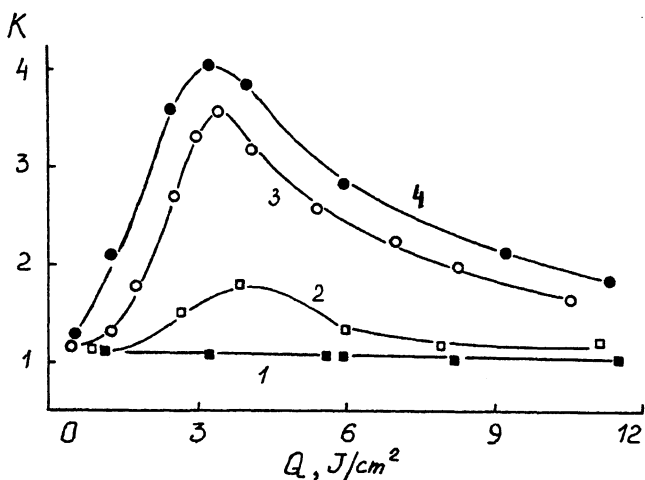


Рис. 2. Зависимости  $K(Q)$  (1 — в гелии, 2 —  $P_{O_2} = 0.02$ ,  $P_{He} = 0.98$ ; 3 —  $P_{O_2} = 0.5$ ,  $P_{He} = 0.5$ ; 4 —  $P_{O_2} = 0.8$ ,  $P_{He} = 0.2$  атм).

представленную кривой 3 на рис. 1. Данная зависимость хорошо совпадает с измеренной калориметрическим методом в области  $Q \lesssim 5$  Дж/см<sup>2</sup>. Расхождение в области высоких  $Q$  объясняется образованием  $S_2O_3$ .

Взвешиванием образца серы до и после облучения лазерным импульсом определялась также масса  $M$ , удаляемая из мишени. Сопоставление полученных зависимостей  $m(Q)$  и  $M(Q)$  показало, что на синтез двуокиси серы расходуется не более 20% общей абляционной массы.

На рис. 2 представлены результаты измерений  $K(Q)$  при облучении серы в смесях кислорода с гелием. Для чистого гелия атмосферного давления  $K \approx 1$ , то есть тепловой эффект химических превращений в пределах экспериментальной ошибки отсутствует. Это объясняется тем, что сера химически не взаимодействует с инертными газами [10]. Однако в смеси кислорода и гелия с парциальными давлениями  $P_{O_2} = 0.02$  и  $P_{He} = 0.98$  атм наблюдается заметное выделение химической энергии. С увеличением парциального давления кислорода величина коэффициента энерговыделения возрастает. В смеси кислорода и гелия с  $P_{O_2} = 0.8$  и  $P_{He} = 0.2$  атм с вероятностью  $\sim 0.06$  возгорается сам образец. При облучении в чистом кислороде атмосферного давления вероятность возгорания мишени существенно выше и равна  $\sim 0.3$ . Резкий рост величины  $K$  в смесях со значительным содержанием кислорода (кривые 3, 4 на рис. 2) возникает при меньших  $Q$ , чем в воздухе. Это объясняет-

ся более низкой температурой горения серы в кислороде по сравнению с воздухом [10].

Из проведенных исследований вытекают следующие основные выводы. При облучении серы лазерным импульсом процесс абляции представляет собой, главным образом, выброс дисперсных частиц. При наличии в окружающей среде окислителя химические превращения в лазерном факеле дают сильный тепловой эффект. Величина выделенной химической энергии возрастает с увеличением содержания кислорода в окружающей газовой среде и может в несколько раз превышать энергию лазерного импульса. Существенной отличительной особенностью является возникновение режима возгорания образца, облучаемого в газовой среде с парциальным давлением кислорода  $\geq 0.8$  атм. Вероятность поджига мишени возрастает с увеличением давления кислорода в окружающем газе.

### Список литературы

- [1] Meyer R.T., Lynch A.W., Freese J.M. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. N 9. P. 1083-1092.
- [2] Simard B., Mitcheell S.A., Humphries M.R., Hackett P.A. // J. Molecular Spectr. 1988. V. 129. N 1. P. 186-201.
- [3] Кузнецова Т.В., Курбатов Г.М., Скачков А.Н. и др. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. В. 6. С. 532-537.
- [4] Акимов А.Г., Бонч-Бруевич А.М., Гагарин А.П. и др. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. В. 18. С. 1093-1098.
- [5] Ворообьев А.Я. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 18. С. 28-30.
- [6] Ворообьев А.Я., Либенсон М.Н. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 19. С. 79-83.
- [7] Vorobyov A.Ya., Libenson M.N. // Proceedings of SPIE. 1990. V. 1440. P. 197-205.
- [8] Дорофеев И.А., Либенсон М.Н. // Химическая физика. 1992. Т. II. В. 4. С. 460-467.
- [9] Ворообьев А.Я., Дорофеев И.А., Либенсон М.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 6. С. 10-14.
- [10] Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975. 271 с.
- [11] Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 535 с.

Харьковский государственный  
университет

Поступило в Редакцию  
13 октября 1993 г.