

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
Институт гидродинамики им М.А.Лаврентьева

УГЛЕРОД В ДЕТОНАЦИОННЫХ  
ПРОЦЕССАХ  
(Часть В)

В.М.Титов  
И.Ю.Мальков  
А.И.Ершов  
А.Л.Куперитсх  
В.В.Митрофанов

НОВОСИБИРСК  
РОССИЯ

Март 1994 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение .....	4
II. Экспериментальное исследование образования частиц УДА в условиях взрыва .....	8
III. Рост частиц .....	33
IV. О смещении продуктов детонации смесевых ВВ в зоне химических реакций .....	51
V. О природе возникновения излома на зависимости скорости детонации тротила от его начальной плотности .....	60
VI. Заключение .....	68
VII. Приложение .....	70

Данная работа подготовлена в соответствии с контрактом N В 232589 от 2.03.93 между Министерством науки и технической политики России и Ливерморской Национальной лабораторией им. Лоуренса США.

Настоящий отчет является заключительным по проекту "Углерод в детонационных волнах", входящим в указанный контракт. Он содержит материал, подготовленный сотрудниками Института гидродинамики им. М.А.Лаврентьева Сибирского отделения Российской Академии наук.

К публикации материал глав подготовлен следующими авторами:

- "Экспериментальное исследование образования частиц УДА в условиях взрыва" – И.Ю.Мальков.
- "Рост частиц" – А.П.Ершов, А.Л.Куперштох.
- "О смещении продуктов детонации смесевых ВВ в зоне химических реакций" – В.М.Титов, В.В.Митрофанов.
- "О природе возникновения излома на зависимости скорости детонации тротила от его начальной плотности" – И.Ю.Мальков.

Раздел по термодинамическим расчетам процесса детонации подготовлен сотрудниками Института химической физики им. Н.Н.Семенова (г. Москва) независимо и в виде отдельного отчета представлен заказчику.

Координатор работ – В.М.Титов.

## ВВЕДЕНИЕ

Данный отчет заканчивает работу сотрудников Института гидродинамики им. М.А.Лаврентьева по проекту "Углерод в детонационных процессах", выполнявшемуся при поддержке Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса (США). Поэтому авторы стремились изложить в заключительном томе максимально стройную и непротиворечивую систему взглядов на имеющиеся результаты исследований поведения углерода в детонационных волнах и образования ультрадисперсного алмаза (УДА). Промышленность России освоила технологию синтеза УДА около десяти лет назад (НИО "Алтай" в Бийске, опытные производства Института технической физики в Челябинске-70 и Политехнического института в Красноярске), но в физике явления еще остаются "белые пятна", часть из которых надеемся стереть авторы этого отчета.

В промежуточном отчете [1] по части А проекта основное внимание при изложении экспериментальных разделов уделялось обоснованию методик эксперимента, возможности использования взрывных камер, рентгенографической техники малоуглового рассеяния для оценки распределения частиц по размерам. В данной работе этот раздел значительно расширен и содержит информацию по синтезу УДА как из наиболее часто употребляющихся смесей типа TNT/RDX, так и по другим составам, в т.ч. смесям порошка НМХ с инертными органическими наполнителями. Такое расширение спектра исследуемых веществ призвано хоть в какой-то степени компенсировать очень ограниченные возможности непосредственного исследования образования УДА. Недавно появившаяся работа [2] есть один из немногих примеров попытки "войти внутрь" процесса, получив информацию в самом вариативном эксперименте. Но она, как и более ранняя работа [3], дает только приблизительные оценки. В подавляющем большинстве случаев экспериментатор работает с "черным ящиком", где известны данные только на входе и выходе. Поэтому проведение экспериментов с различными составами есть способ получения дополнительной информации о процессе.

Эксперименты по синтезу алмаза из высокотемпературного ВВ ВТФ стали естественным продолжением этих исследований [4]. Работа была поставлена совместно с сотрудниками ВНИИ технической физики (Челябинск-70). По всей видимости, углерод мог в этих экспериментах конденсироваться в жидкой фазе. Это привело к резкому изменению режима конденсации, что проявилось в увеличении среднего размера частиц алмаза примерно на порядок. Такое изменение указывает, что образование частиц УДА при взрыве "обычных" ВВ вряд ли может быть описано механизмом чисто гидродинамической коагуляции.

Несколько в стороне находятся результаты по получению луковичных структур углерода (многослойных фуллеренов) при отжиге УДА [5]. Это новое направление возникло при экспериментальном исследовании особенностей поведения различных модификаций углерода (см. [1]) при взрыве в камере.

Если вернуться к синтезу "классического" УДА с характерным размером  $\sim 50 \text{ \AA}$ , то следует сказать, что первостепенное значение для адекватного описания всей сум-

мы экспериментальных данных приобретает знание кинетики зарождения и роста частиц УДА, возможных механизмов смещения продуктов детонации смесевых ВВ и особенно — привязки во времени этих процессов к общей истории детонационного превращения.

Впервые вопрос об ограничениях размера алмазных кластеров при конденсации углерода был затронут в первой открытой публикации, касающейся УДА [6]. Ее авторы указали, что одной из причин остановки роста частиц может быть изменение эффективной температуры плавления при росте кластера и недостаточности при этом тепла, выделяемого при конденсации. Эти рассуждения базировались на работе M.S.Shaw, J.D.Johnson [7], где на основе теории Смолуховского рассматривалось образование кластеров углерода при детонации, без их соответствия алмазной фазе.

Этим же постановкам следовали при расчете процесса образования частиц УДА авторы работ [8, 9], в которых на основании теории быстрой коагуляции были получены значения для времени образования частиц УДА менее  $0,1 \cdot 10^{-6}$  с. В [10] эта же задача рассмотрена ими методами молекулярной динамики.

Задачу об образовании частиц УДА с учетом их кристаллической структуры рассматривал и Э.Э.Лин в [11]. Им были получены значительно меньшие времена для завершения процесса конденсации углерода:  $\sim 2 \cdot 10^{-9}$  с. Но в обоих случаях эти времена не превосходят продолжительность зоны химических реакций для рассматриваемых ВВ. Поэтому они согласуются с утверждением, высказанным авторами работы [12] о завершении процесса синтеза УДА в зоне химической реакции. Оно было сделано на основе факта сохранения характерного размера частицы УДА при изменении размеров заряда. Но в ни одного отклонения от этого правила нет. Можно предположить, что отклонения могут появиться при изменении режима процесса, что имеет место, например, в ВТФ.

Для физики детонации чрезвычайно важно выяснение причин "парадокса тротила (TNT)". Заключается он в следующем. В своей работе, ставшей уже классической, M.J.Urizar et al. [13] в 1963 г. показали, что на монотонной зависимости  $D(\rho)$  для прессованного TNT существует излом (уменьшающий скорость детонации) при плотности  $\sim 1,55$  г/см<sup>3</sup>. Ch.L.Mader в своей монографии [14] указал на возможность связи его с изменением механизма конденсации углерода. Следующий шаг был сделан в 1986 г., когда M. van Thiel, F.H.Ree в США [15], В.И.Пепекин с сотрудниками в СССР [16] связали наличие этого излома с образованием в продуктах детонации алмазной фазы углерода. В 1988 г. С.В.Першин сообщил в докладе [17] о повторном экспериментальном наблюдении этой аномалии, что вскоре было опубликовано в регулярной научной печати [18]. После этого изломы на зависимостях  $D(\rho)$  начали обнаруживать практически во всех ВВ, дающих при детонации свободный углерод.

Но что парадоксально: TNT не дает при экспериментах в камерах заметных количеств УДА в углеродном остатке (саже, soot), причем это не связано с газодинамикой процесса взрыва [1], т.к. при самых различных размерах экспериментальных устройств результат одинаков; более того, при взрывах в массивной оболочке из воды или льда результат тот же. В смеси TNT/RDX 80/20 выход УДА сразу воз-

растает в несколько раз, а для соотношения 70/30 — является максимальным по отношению к весу ВВ ( $\sim 8 \div 8,5\%$ ) [20].

Ситуация достаточно загадочная, т.к. состояние в плоскости Чепмена-Жуге для TNT должно находиться в области устойчивости алмазной фазы на ( $P-T$ ) диаграмме углерода. Ее пытались "исправить" В.И.Пепекин с сотрудниками, введя в расчет термодинамических параметров дисперсность образующегося алмаза (см., например, гл. 1 промежуточного отчета [1]). Тогда удается "поднять" линию раздела фаз графит-алмаз настолько, что состояние продуктов детонации TNT попадает прямо на эту границу (рис. 10 в I главе [1]), но эти расчеты весьма приближенны, поверхность частицы УДА, как показали детальные исследования в [1], аморфизована, и говорить о представительности этих результатов пока рано. Загадка остается.

Предлагаемое в данном отчете альтернативное объяснение этого парадокса, возможно, позволит "увидеть свет в конце тоннеля" и поможет замкнуть общую схему синтеза УДА без принципиальных противоречий.

Координатор проекта "Углерод в детонационных процессах"  
профессор

В.М.Титов

## ЛИТЕРАТУРА

1. Углерод в детонационных процессах (часть А): Отчет Института гидродинамики им. М.А.Лаврентьева. — Новосибирск, 1993.
2. Выскубенко Б.А., Лви Э.Э., Сиренко А.В. О возможной регистрации люминесценции ультрадисперсных алмазов в детонационной волне // ФГВ. — 1993. — 29, N 1, С.134.
3. Ставер А.М., Еришов А.П., Лямкин А.И. Исследование детонационного превращения конденсированных ВВ методом электропроводности // ФГВ. — 1984. — 20, N 3. — С.79.
4. Мальков И.Ю., Филатов Л.И., Титов В.М., Литвинов Б.В. и др. Образование алмаза из жидкой фазы углерода // ФГВ. — 1993. — 29, N 4. — С.131.
5. Мальков И.Ю., Титов В.М., Кузнецов В.Л., Чувилин А.Л. Образование частиц углерода луковичной структуры из ультрадисперсного алмаза // ФГВ. — 1994. — 30, N 1. — С.130.
6. Greiner N.R., Phillips D.S., Johnson J.D., Volk F. Diamonds in detonation soot // Nature. — 1988. — 333, N 6172. — P.440.
7. Shaw M.S., Johnson J.D. A slow reaction rate in detonations due to carbon clustering // Shock Waves in Condensed Matter 1987. — Amsterdam et al.: Elsevier, 1988. — P.503;  
Shaw M.S., Johnson J.D. Carbon clustering in detonations // J.Appl.Phys. — 1987. — 62, N 5. — P.2080.

8. Ершов А.П., Куперштох А.Л., Коломийчук В.Н. Образование фрактальных структур при взрыве // Письма в ЖТФ. – 1990. – 16, N 3. – С.42.
9. Ершов А.П., Куперштох А.Л. Образование фрактальных структур при взрыве // Физика горения и взрыва. – 1991. – 27, N 2. – С.111.
10. Ершов А.П., Куперштох А.Л. Экзотермическая коагуляция малых кластеров во фронте детонационной волны // Письма в ЖТФ. – 1993. – 19, N 3. – С.76.
11. Лин Э.Э. Агрегация кристаллических кластеров во фронте ударной волны в конденсированных веществах // Химическая физика. – 1993. – 12, N 3. – С.299.
12. Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю., Титов В.М. Синтез алмаза при динамическом нагружении органических веществ // Докл. АН СССР. – 1988. – 303, N 3. – С.625.
13. Urizar M.J., James E., Smith L.G. Detonation velocity of pressed TNT//Phys. Fluids. – 1961. – 4, N 2. – P.262.
14. Mader Ch.L. Numerical Modelling of Detonations. – Berkeley: Univ. Calif. Press, 1979.
15. Van Thiel M., Ree F.H. Properties of carbon clusters in TNT detonation products: the graphite diamond transition. Livermore, 1986. – (Prepr./UCRL; 95839).
16. Губин С.А., Одинцов В.В., Пелекин В.И. Термодинамические расчеты детонации конденсированных веществ. Черногоровка, 1986 – Препр./ АН СССР. Институт физической физики).
17. Першин С.В. Об образовании алмаза при детонации тринитротолуола // 4-е Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докладов. – Черногоровка, 1988. – Т.1.
18. Дремин А.Н., Першин С.В., Пятернев С.В., Цаплин Д.Н. Об изломе зависимости скорости детонации от начальной плотности ТНТ// ФГВ. – 1989. – 25, N 5. – С.141.
19. Получение алмазов из взрывчатых веществ типа СННО: Отчет Института гидродинамики им. М.А.Лаврентьева – НПО "Алтай". – Новосибирск; Бийск, 1983.
20. Titov V.M., Anisichkin V.F., Mal'kov I.Yu. Synthesis of ultrafine diamonds in detonation waves // 9-th Sympos. (Intern.) on Detonation, Portland, USA, 1989: Preprints. – S.I., s.a. – P.175.
21. Волков К.В., Даниленко В.В., Елин В.И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // ФГВ. – 1990. – 26, N 3. – С. 123.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ УДА В УСЛОВИЯХ ВЗРЫВА (Часть В)

## *Введение.*

Помимо очевидного прикладного значения, можно выделить по крайней мере три причины, которые обуславливают все возрастающий интерес к изучению эволюции углерода в детонационных волнах конденсированных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом:

1) знание эволюции углерода в условиях взрыва необходимо для построения обоснованных моделей детонации, понимания природы превращений органических веществ в ударных волнах;

2) открывается возможность изучать поведение углерода в термодинамических условиях, которые не достижимы в других методах синтеза сверхтвердых материалов, что позволяет получать новые данные о фазовой диаграмме углерода;

3) ультрадисперсные частицы углерода являются новыми объектами для научных исследований; изучение их строения, устойчивости и превращений перспективно как с точки зрения синтеза новых углеродных материалов, так и для понимания аллотропии углерода.

Основной целью изложенных в данной главе работ являлось экспериментальное исследование образования, строения и превращений детонационного углерода в условиях взрыва вторичных ВВ. Ввиду большого прикладного значения существенное внимание уделено выделению и изучению закономерностей образования ультрадисперсной алмазной фазы.

Круг затронутых в данной главе вопросов является следующим:

- Каково строение детонационного углерода? Какое влияние на него оказывает изменение условий образования и сохранения? Насколько адекватно классическая фазовая диаграмма углерода описывает поведение высокодисперсных частиц углерода?
- Чем определяется дисперсность алмазной фазы, образующейся в условиях детонации и можно ли ее целенаправленно изменять?
- Оказывают ли особенности молекулярного строения исходных веществ влияние на процесс образования алмазной фазы?

Структура главы: в п.1 приведены данные о выходе УДА для ряда вторичных взрывчатых веществ; в п.2 описаны эксперименты по изучению синтеза УДА при разложении в условиях взрыва инертных органических жидкостей; данные о дисперсности частиц УДА обобщены в п.3; результаты исследования образования алмазной фазы при детонации безводородного ВВ бензотрифуроксана и термического отжига УДА рассмотрены в п.4 и п.5 соответственно.



### 1. Синтез алмаза в условиях детонации вторичных ВВ.

Все описанные в данном параграфе эксперименты были проведены с использованием взрывных камер КВ-2 "Альфа" и КВН-0,2. Заряды ВВ изготавливались в форме цилиндра с отношением диаметра к высоте 1:3. Иницирование производилось высоковольтным детонатором через промежуточную инициирующую шашку (бустер) из окфола весом в 10 г. Внешние условия взрыва в каждом эксперименте подбирались такими, чтобы по возможности полно предотвратить отжиг алмазной фазы. С этой целью изменялось (увеличивалось) начальное давление газа, охлаждающего продукты детонации. Способ определения выхода конденсированного углерода и содержания в нем алмазной фазы описан в части А, глава 2.

Результаты опытов сведены в Таблицу 1. Во всех образцах сажи был обнаружен алмаз (содержание алмаза в сажах определялось химическим способом), однако его количество, а также дисперсность может существенно различаться.

ТАБЛИЦА 1

Название ВВ	Масса ВВ, г	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$M_{УДА}/M_{КВ}$ , %	$M_{УДА}/M_{ВВ}$ , %
TNT	280	1,60	15	2,8
TNT/RDX 70/30	310	1,64	67	8,3
TNT/RDX 50/50	320	1,68	78	7,2
TNT/RDX 30/70	310	1,671	78	5,45
TNT/HMX 70/30	298	1,66	66	8,2
TNT/HMX 30/70	315	1,70	58	3,75
Z-TACOF	153,2	1,603	19	3,34
TACOF/HMX 70/30	294,5	1,74	69	8,6
TATB	1185	1,85	20	3,46
TATB/HMX 70/30	324,6	1,85	54	5,3
HNAV	263,5	1,63	71	6,63
HNS	1272	1,683	—	3,93
RDX	1231	1,782	—	0,6
HMX	1280	1,865	—	0,25

Уже в первых экспериментах по изучению возможности синтеза УДА из углерода ВВ было замечено (Даниленко, Елин, Волков 1962–1964 и независимо Титов, Ставер, Лямкин, Петров 1982), что хотя в саже TNT содержится незначительное количество УДА, с добавлением гексогена или октогена оно возрастает и достигает 60÷80 % от веса выделившегося углерода. Данные, приведенные в Таблице 1, согласуются с этими выводами.

Фазовый состав и дисперсность частиц углерода в образцах сажи, полученных в экспериментах с зарядами из литых тротил-гексогеновых композиций различного состава, можно найти в Таблице 2. Линий лонсдейлита в образцах обнаружено не было, что находится в согласии с [1, 2]. Видно, что данные рентгеноструктурного

ТАБЛИЦА 2

Соотношение TNT/RDX	Данные РФА		Данные SAXS средний размер частиц, Å
	содержание и средний размер о.к.р. алмазов, Å	содержание и средний размер о.к.р. графита, Å	
100/0	< 10 %, 30	90 %, 24	28,7
80/20	20 %, 35	80 %, 25	39,3
50/50	70 %, 45	30 %, < 10	37,3

анализа о содержании алмаза в сажах согласуются с результатами химического анализа (Таблица 1). Строение детонационного углерода в зависимости от условий его получения детально рассмотрено в главе II, Части А.

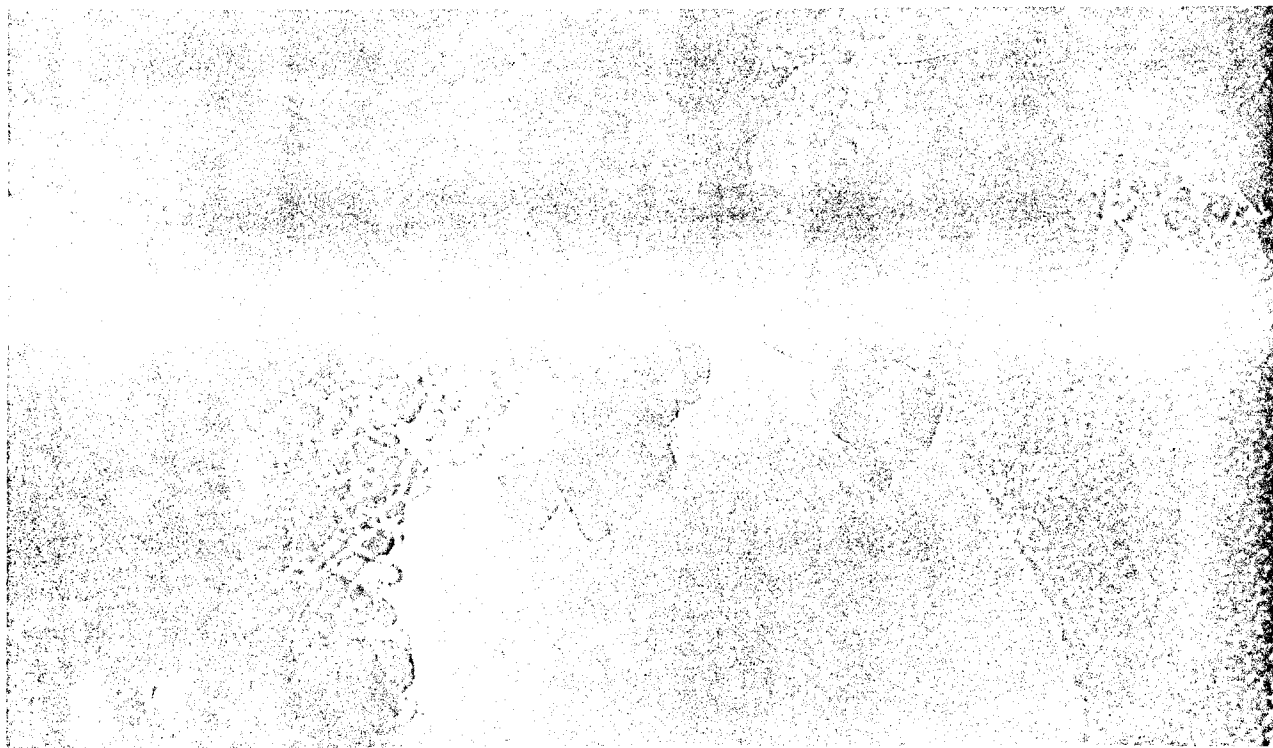


Рис. 1. ЭМ- изображение частиц УДА, выделенных методом химической очистки из детонационного углерода ТГ 30/70.

Электронномикроскопическое (ЭМ) изображение частиц алмаза, выделенных путем химической очистки образцов детонационного углерода литых зарядов из ТГ 30/70, приведено на рис. 1. Видно, что УДА в основном состоит из компактных частиц округлой формы. Обращает на себя внимание наличие скоплений крупных,

до 20 нм и более, алмазных частиц, как округлой, так и достаточно правильной, в виде многогранников, формы. Анализ большого числа ЭМ-изображений показал, что их количество возрастает с увеличением содержания тексогена в заряде.

## 2. Синтез алмаза при взрывном нагружении инертных органических веществ.

С целью расширения представлений о синтезе алмаза в условиях взрыва нами было предпринято исследование образования УДА из инертных органических веществ.

Методика эксперимента здесь близка к использованной в работе [3]: для создания необходимых термодинамических условий органические жидкости добавлялись в качестве наполнителей к насыпному октогену. С использованием добавок с различными физическими свойствами и различного молекулярного строения появляется возможность исследования влияния этих факторов на процесс образования алмаза. Средний размер зерна ВВ составлял около 0,5 мм, а его количество во всех зарядах равнялось 500 г. Для удобства смеси помещались в тонкостенные полиэтиленовые стаканы. Иницирование осуществлялось шашкой из окфола весом в 10 г.

Эксперименты были выполнены на установке КВ-2 "Альфа". Охлаждающий газ ( $\text{CO}_2$ ) под давлением, достаточным для эффективного предотвращения отжига УДА. Способ определения количества конденсированного углерода (КУ), образующегося в результате детонации зарядов, и содержание в нем ультрадисперсной алмазной фазы ( $\text{C}_{\text{УДА}}$ ), описан в части А (глава II, 1.3).

Для оценки и сопоставления реализующихся в разных зарядах давлений электроконтактным методом измерялась скорость детонации. С этой целью смеси помещались в виниловастовые трубы Ø30 мм с толщиной стенок 2 мм. База измерений составляла 40 мм и располагалась на расстоянии не менее 4-х диаметров от места иницирования. Данные, полученные в 4-5 экспериментах, усреднялись, при этом разброс значений не превышал 60 м/с.

Результаты экспериментов. В работе исследовалось образование УДА при разложении в условиях детонации органических жидкостей: предельного, непредельного и ароматического рядов, имеющих в своем составе различные функциональные группы ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$  и др.). Всего в качестве добавок к октогену было исследовано около 40 различных веществ. Результаты некоторых опытов приведены в Таблице 3.

Здесь  $c_{\text{д.с}}$  – массовая доля добавки в смеси,  $D_{\text{сд}}$  – скорость детонации,  $\text{C}_{\text{УДА}}$  – содержание алмазной фазы в выделившемся конденсированном углероде,  $d_{\text{ср}}$  – средний размер образующихся частиц УДА.

Во всех экспериментах в сохранных продуктах детонации был обнаружен ультрадисперсный алмаз. Сходство условий синтеза, близость размеров образующихся частиц алмаза, а также наличие только кубической модификации позволяет сделать вывод, что существует единая общность процесса образования алмазной фазы углерода, как при деструкции инертных органических веществ, так и при детонационном превращении вторичных ВВ.

Из Таблицы 3 видно, что для разных веществ содержание алмаза в выделившемся конденсированном углероде может отличаться более чем в 5 раз.

ТАБЛИЦА 3

Добавка	$C_{\text{вес}}, \%$	$\rho_{\text{доб}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{см}}, \text{г/см}^3$	$D_{\text{см}}, \text{км/с}$	$C_{\text{УДА}}, \%$	$d_{\text{ср}}, \text{нм}$
Гексан ( $C_6H_{14}$ )	12	0,67	1,56	7,89	16	5,3
Декан ( $C_{10}H_{22}$ )	12,2	0,73	1,59	8,00	15	4,0
Тетрадекан ( $C_{14}H_{30}$ )	14	0,8	1,63	—	7	3,8
Пентанол ( $C_5H_{11}OH$ )	12,5	0,814	1,61	8,17	20	—
Октанол ( $C_8H_{17}OH$ )	12,7	0,827	1,63	8,28	17	3,8
Гликоль ( $CH_2OHCH_2OH$ )	15	1,114	1,67	8,60	35	2,4
Глицерин ( $CH_2OHCH_2OHCH_2OH$ )	23	1,26	1,67	8,45	33	1,8
Бензол ( $C_6H_6$ )	14	0,88	1,63	7,80	55	4,9
Бензиловый спирт ( $C_6H_5CH_2OH$ )	15,2	1,046	1,68	8,10	50	3,6
Нитробензол ( $C_6H_5NO_2$ )	17,3	1,23	1,73	8,01	58	5,3
Алициловый спирт ( $CH_2=CHCH_2OH$ )	13,8	0,854	1,65	8,14	55	—
Пропаргиловый спирт ( $CH\equiv CCH_2OH$ )	13,3	0,972	1,67	8,06	65	5,0
Ацетонитрил ( $CH_3C\equiv N$ )	12,4	0,783	1,61	—	57	—
Анилин ( $C_6H_5NH_2$ )	14,7	1,022	1,68	8,05	33	3,5
Аллиламин ( $CH_2=CHCH_2NH_2$ )	12,3	0,761	1,61	—	42	—

Для эффективного образования УДА наличие бензольного кольца в молекулярной структуре исходных веществ не является обязательным. Например, для ацетона, уксусной кислоты, алицилового и пропаргилового спиртов, ацетонитрила и ряда других веществ содержащих УДА в сохранившихся сажах близко или выше по сравнению с такими представителями ароматического ряда, как бензол, нитробензол, бензиловый спирт и т.д. Таким образом, если связь между степенью перехода выделяющегося углерода в алмазную фазу и строением молекул исходных веществ существует, то она носит более сложный характер нежели предложенная в работах [4–6], где в качестве критерия эффективности образования УДА (высокое содержание и более крупные частицы) выбрано наличие в молекулярной структуре ароматического цикла — "компактной группы атомов углерода". Как будет показано ниже, наблюдаемую разницу в средних размерах алмазных частиц более естественно связать с различием реализующихся при детонации смесей термодинамических параметров.

Из экспериментов следует, что содержание алмаза в продуктах разложения, как правило, выше для веществ, в молекулярной структуре которых присутствуют атомы углерода, находящиеся в  $sp^2$ - или  $sp$ -гибридном состоянии. Отметим, что именно такие вещества испытывают быстрые превращения в ударных волнах. К примеру, неустойчивость ароматических молекул в условиях ударно-волнового нагружения обнаружена в работах [7, 8]. Обширный спектр органических соединений исследован в работах [9–11]. Показано, что ударные адибаты органических веществ с ненасыщенными углеродными связями характеризуются наличием изломов и разрывов, что свидетельствует о наличии превращений, которые, вероятно, начинаются

с "раскрытия" кратных связей. Возможно, что именно наличие быстрых превращений, сопровождающихся выделением свободного углерода, является тем фактором, который способствует в данном случае более эффективному образованию алмазной фазы.

Напротив, предельные углеводороды  $C_nH_{2n+2}$  в широком диапазоне давлений ударного сжатия имеют в  $D - u$  координатах линейные ударные адиабаты [10]. Поэтому можно предположить, что разложение предельных углеводородов в детонационной волне носит чисто деструктивный характер. В ударном фронте молекулы этих веществ не претерпевают качественных изменений, а освобождение атомов углерода от водорода происходит на более поздних стадиях нагружения, когда необходимые для эффективного зарождения и роста алмазной фазы давления успевают снизиться. Этим может объясняться низкое содержание УДА в продуктах разложения таких веществ, как гексан, декан и тетрадекан.

Следует отметить, что одним из недостатков предложенного выше подхода является то, что при смене добавляемой к октогену органической жидкости, как правило, изменяются реализующиеся параметры нагружения (давление, температура), что может существенно влиять на процесс образования алмаза и затрудняет однозначную интерпретацию результатов.

Не ясна также роль водорода, который образует с атомами углерода сильные ковалентные связи. Несмотря на то, что водород как восстановитель способствует росту алмаза в условиях его термодинамической метастабильности [12], в случае ударного нагружения он, насыщая незанятые валентности поверхностных атомов углерода алмазных частиц, может препятствовать их дальнейшему росту. Возможно, этим объясняется повышенный выход УДА для веществ, содержащих атомы, способные эффективно связывать водород, например, атомы кислорода.

### 3. Распределения по размерам частиц УДА.

Дисперсность и распределение частиц по размерам являются одними из основных характеристик любого вещества, находящегося в ультрадисперсном состоянии, определяющие многие его свойства. Выделим некоторые, на наш взгляд, главные причины, которые обуславливают интерес к изучению распределений частиц УДА по размерам:

1. Ультрадисперсные порошки алмаза — новый перспективный материал с потенциально широким спектром применения. Поскольку от дисперсности УДА зависят его стойкость к окислению, нагреву и ряд других характеристик, знание распределений частиц по размерам необходимо для предсказания поведения частиц УДА в тех или иных условиях.
2. В термодинамических расчетах детонации вторичных ВВ с отрицательным кислородным балансом размеры образующихся частиц углерода (как алмазной, так и других фаз) являются одними из наиболее важных параметров, изменение которых позволяет воспроизвести в них многие особенности процесса детонации [13–15].

3. Анализ, проведенный в работах [16, 17], показывает, что вид распределения по размерам, как правило, зависит от способа получения частиц и несет информацию о механизме их роста. Это является особенно важным, поскольку непосредственное изучение образования УДА в условиях детонации в настоящее время не представляется возможным.

Обычно гистограммы распределений частиц по размерам получают методом статистической обработки ЭМ изображений. Однако, как видно из рис. 1, частицы УДА объединены в нерегулярные вторичные структуры, что делает извлечение распределений по размерам таким способом технически сложной проблемой, требующей дополнительной методической проработки. В этом случае достаточно информативным может быть метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS).

Исследования с использованием этого метода, начатые в 1987 году, показали, что кривые распределений частиц алмаза по размерам характеризуются крутым передним фронтом и пологим спадом в сторону больших частиц, то есть по своей форме близки к логарифмически-нормальному типу. Более поздние исследования с использованием полнопрофильного анализа рентгеновских пиков подтверждают этот вывод [18]. В данной работе в общей сложности было проанализировано более 50 распределений, полученных методом SAXS для разных образцов УДА.

Известно, что если распределение подчиняется логарифмически нормальному закону

$$f_{LN}(d) = \frac{1}{d\sqrt{2\pi} \ln \sigma} \exp \left[ -\frac{\ln^2(d/\bar{d})}{2 \ln^2 \sigma} \right], \quad (1)$$

то функция

$$F_{LN} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \frac{\ln d/\bar{d}}{\sqrt{2} \ln \sigma},$$

определяющая число частиц с размером меньше  $d$ , в логарифмических вероятностных координатах должна представляться прямой линией. Причем, значения  $\bar{d}$  и  $\sigma$  в выражении (1) находят при  $F_{LN}(d) = 50\%$  и  $84,13\%$  соответственно.

На рис. 2 представлена функция  $F_{LN}(d)$  для состава ТГ50/50. Для вычисления  $F_{LN}(d)$  функции  $f_n(d)$ , полученные методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, вводились в компьютер в 50 точках. На график нанесены значения для зарядов разной массы с существенно отличными условиями охлаждения. Видно, что все точки достаточно хорошо ложатся на одну прямую, при этом значения для  $\bar{d}$  и  $\sigma$  в (1) будут  $48 \text{ \AA}$  и  $1,43$  соответственно.

На рис. 3 для сравнения приведена функция нормального распределения

$$F_N(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(d - \bar{d})^2}{2\sigma^2} \right]$$

с параметрами  $\bar{d}$  и  $\sigma$ , равными  $52 \text{ \AA}$  и  $20 \text{ \AA}$  соответственно.

Распределения по размерам частиц УДА, полученных при взрыве некоторых смесевых составов, приведены в логарифмических вероятностных координатах на

рис. 3. Видно, что они удовлетворительно соответствуют логарифмически-нормальному типу. Важным следствием наблюдаемого логарифмически-нормального характера распределений является вывод [16] о том, что основной механизм роста частиц УДА в условиях детонации — быстрая коагуляция, а не диффузионный перенос одиночных атомов к зародышам.

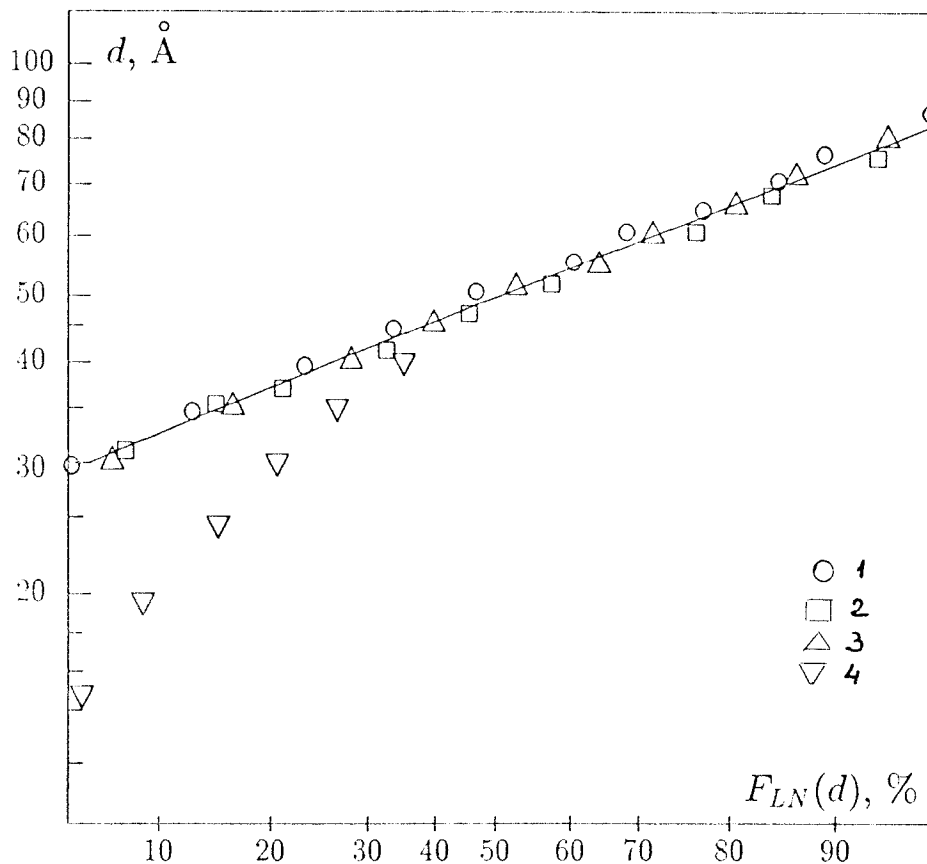


Рис. 2. Распределения частиц УДА по размерам для ТГ50/50 в логарифмических вероятностных координатах.

1 —  $M_{\text{ВВ}} = 1000$  г, условия охлаждения —  $\text{CO}_2$ ,  $P \sim 5$  атм;

2 —  $M_{\text{ВВ}} = 100$  г, условия охлаждения —  $\text{CO}_2$ ,  $P \sim 1$  атм;

3 —  $M_{\text{ВВ}} = 100$  г, условия охлаждения — ледяная оболочка массой 500 г.

4 —  $F_{\text{en}}(d)$

На рис. 4 нанесены значения параметров распределений ( $\bar{d}$  и  $\sigma$ ), определенные для разных ВВ и составов. Заметна тенденция уменьшения  $\sigma$  с ростом  $\bar{d}$ . Отметим, что среднее значение средне-квадратичного геометрического отклонения для УДА составляет 1.48, что фактически совпадает с величиной, определенной для ультрадисперсных частиц различных материалов, полученных методом конденсации в среде инертного газа [16] и близко к  $\sigma$  для частиц NbC, TaC, TaN и W, полученных

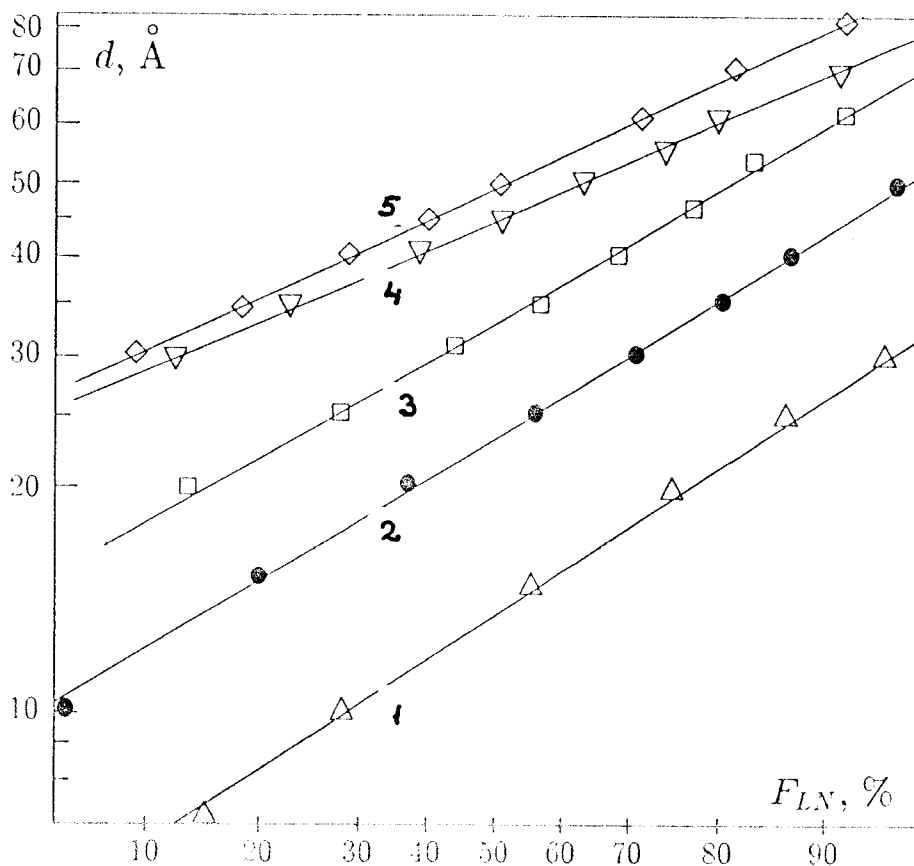


Рис. 3. Распределения частиц УДА по размерам в логарифмических вероятностных координатах для различных составов:  
 1 — глицерин; 2 — этиленгликоль; 3 — октанол; 4 — бензол; 5 — нитробензол.

методом плазмохимического синтеза [19].

Как видно из Таблиц 2 и 3, средний размер образующихся в условиях детонации частиц алмаза может существенно отличаться. Очевидно, что как с точки зрения практической (с целью получения УДА с наперед заданной дисперсностью), так и для построения физически обоснованной модели образования алмазных частиц, важным является изучение факторов, определяющих дисперсность УДА.

По-видимому, одним из главных моментов здесь является констатация того, что существует механизм, ограничивающий процесс роста частиц алмаза, и его природа не связана с диффузионным ограничением. Этот вывод следует из отсутствия зависимости между размером частиц УДА и размерами заряда (см. Часть А, глава II, 3.3). Кроме того, расчеты [20, 22] показывают, что за время химического превращения ВВ частицы алмаза должны успевать вырасти до существенно больших



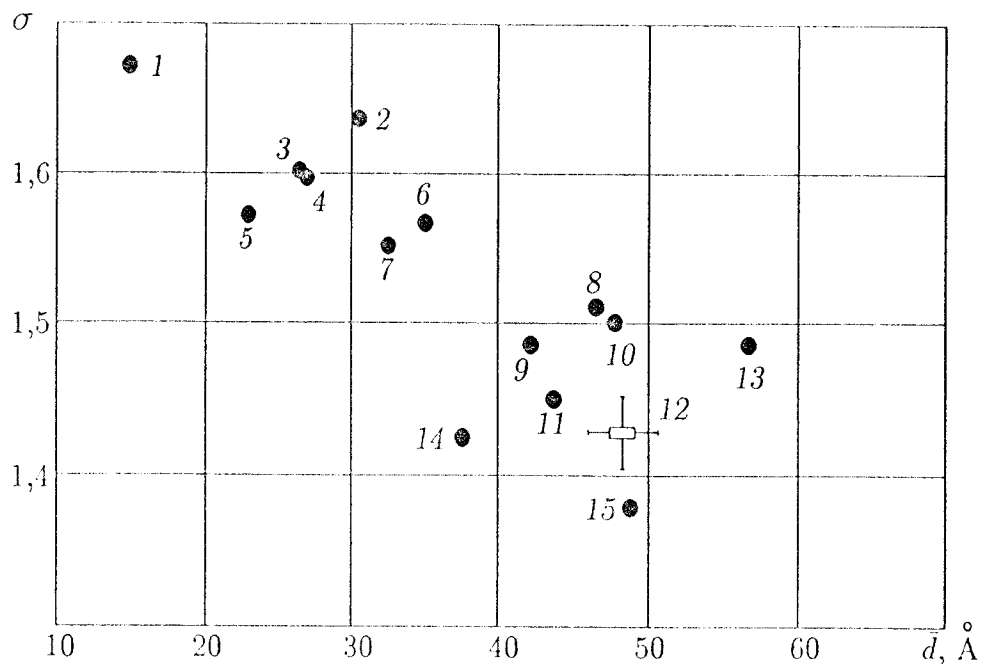


Рис. 4. Взаимосвязь между параметрами при логарифмически нормальном распределении по размерам для УДА из различных составов: 1 — глицерин; 2 — октанол; 3 — анилин; 4 — ТАТБ; 5 — этиленгликоль; 6 — гексан; 7 — парафин; 8 — пропаргиловый спирт; 9 — ацетон; 10 — нитробензол; 11 — тротил/тотн 30/70; 12 — ТГ50/50; 13 — ГНАБ; 14 — ТНТ; 15 — октоген.

размеров, чем это наблюдается в эксперименте.

Теоретически процесс диффузионно лимитированной коагуляции углерода применительно к процессу детонации рассмотрен в [21], где решается уравнение Смолуховского с диффузионными константами, рассчитанными исходя из статистической теории неравновесных процессов и уравнения Стокса – Эйнштейна. Показано, что для богатых углеродом ВВ процесс коагуляции является относительно медленной реакцией, приводящей к уширению зоны энерговыделения в детонационной волне. Чтобы согласовать рассчитанные и экспериментальные кривые распределения алмазных частиц по размерам, Ершов и Куперштох усовершенствовали модель [21], введя в расчет принудительное ограничение роста частиц [22].

Каков бы ни был механизм роста частиц алмаза, можно предположить, что увеличение температуры детонационного превращения будет способствовать формированию частиц больших размеров.

К сожалению, результаты расчетов температуры Жуге для одного и того же ВВ, выполненные разными авторами, часто сильно различаются, что можно увидеть из Таблицы 4, в которой собраны данные для ТАТБ, TNT, RDX, PETN и ВТФ.

ТАБЛИЦА 4

Название ВВ	Температура в плоскости Чепмена-Жуге, К				
	[23] ВКВ	[23] LJD	[24] WCA4	[25] VLV	[26]
TATB	2128	3270	2978	3799	2651
TNT	2937	3662	3618	4133	3594
RDX	2587	4027	3887	4921	3818
PETN	2833	4378	4232	5109	4257
BTF	4059	5344	5600	6214	5693

По-видимому, наиболее близки к реальным значениям полученные в работах с использованием уравнений состояния LJD и WCA4 и в работе [26].

Поскольку для некоторых использованных в опытах ВВ мы не смогли найти данных о температуре детонации, для ее расчета была использована эмпирическая формула  $T_{CJ} = 2,33 \cdot (M \cdot Q)^{0,7}$  (здесь  $M$  – среднемолькулярный вес газообразных продуктов взрыва,  $Q$  – теплота взрыва), которая позволяет легко оценить температуру Жуге. При этом получаемые для большого числа ВВ значения оказываются близки к данным, рассчитанным с использованием УС, LJD и WCA4.

ТАБЛИЦА 5

Название ВВ	$T = 2,33(M \cdot Q)^{0,7}$ , К	Дисперсность УДА, Å	
		XRD	SAXS
TATB	3150	< 20	30
DNP (*)	3100	—	26
TNT	3660	35	41
Z-TAKOT	3900	—	54
RDX	3900	40	55
HNS	4100	40	58
HNAB	4250	—	65

(\*) DNP -  $C_3N_4H_8O_4$ , данные взяты из работы [5].

В Таблице 5 приведены значения параметров Жуге и данные о дисперсности частиц алмаза, полученные для TATB, DNP, TNT, Z-TAKOT, RDX, HNS и HNAB. Видно, что с ростом температуры детонации средний размер частиц УДА увеличивается.

Отличие в размерах частиц алмаза, обнаруженных в продуктах взрыва смесевых составов типа "октоген + жидкая органическая добавка" (см. п.2) также естественно связать с отличием термодинамических параметров, при которых происходило их образование.

В случае использования добавок с большей сжимаемостью максимально достигаемая температура будет увеличиваться, а давление понижаться. В первом приближении для веществ, принадлежащих одному классу соединений с близкими химическими свойствами, можно считать, что температура падает с ростом плотности добавки, при этом размер частиц, как следствие, уменьшается. Сказанное иллюстрирует рис. 5, на котором представлены распределения по размерам частиц УДА, содержащихся в продуктах детонации смесей октогена с одно- и многоатомными спиртами предельного ряда.

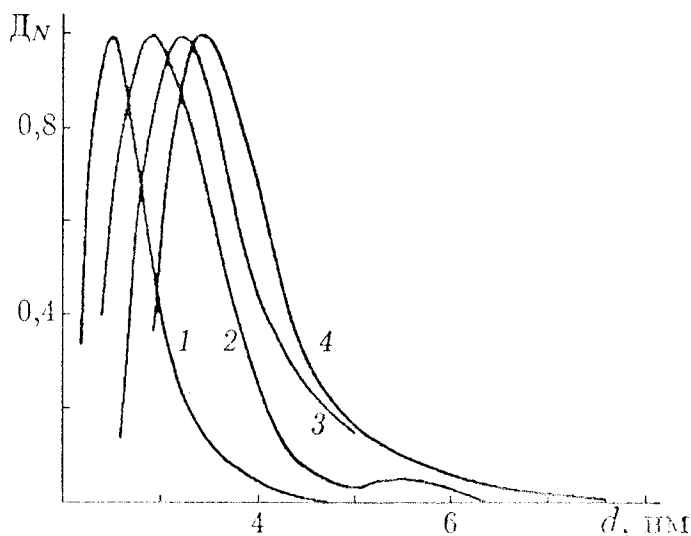


Рис. 5. Распределения частиц УДА по размерам:

- 1 — глицерин,  $d = 1,8$  нм;
- 2 — этиленгликоль,  $d = 2,4$  нм;
- 3 — октанол,  $d = 3,8$  нм;
- 4 — этиловый спирт,  $d = 4,1$  нм.

Однако следует иметь в виду, что при сопоставлении данных, полученных для веществ с существенно различными физико-химическими свойствами, необходимо учитывать особенности их ударноволнового поведения. Так, в работах [27, 28] показано, что для углеводородов с разным отношением С/Н реализующиеся при одинаковом ударном давлении температуры сильно отличаются: в случае ударного сжатия ароматических углеводородов они выше, чем для предельных. Поэтому при сопоставлении данных, полученных для таких веществ, требуется более строгий подход и обоснованный расчет параметров нагружения.

#### 4. Высокотемпературный синтез алмаза.

Большинство ВВ, доступных для изучения образования алмаза, имеют близкие детонационные параметры, что существенно сужает область исследований. Чтобы преодолеть это ограничение, мы выбрали безводородное вторичное ВВ бензотрифуроксан — ВТФ ( $C_6N_6O_6$ ), плотность монокристалла  $1,901$  г/см<sup>3</sup>. В продуктах детонации ВТФ отсутствует вода, и они имеют температуру  $\approx 5000$  К, что существенно выше, чем для ВВ, исследованных ранее.

Эксперименты были выполнены в герметичной взрывной камере объемом  $V \approx 3$  м<sup>3</sup>, которая перед подрывом заполнялась азотом. Масса зарядов составляла

1000 г, плотность — 1,86 г/см<sup>3</sup>. Дополнительно заряды помещались в оболочки из льда. Образцы алмазного порошка, выделенные химическим способом из детонационного углерода ВТФ, исследовались методами рентгеноструктурного анализа на установке ДРОИ-3 и электронной микроскопии (ЭМ) на микроскопах JEM-100 СХ и JEM-1000 СХ.

Если полагать, что уширение дифракционных линий алмаза обусловлено в основном его дисперсностью, средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для образцов алмаза, выделенных из продуктов детонации ВТФ, составил по данным рентгеноструктурного анализа  $\sim 310 \text{ \AA}$ , что значительно больше, чем при синтезе ультрадисперсной алмазной фазы из составов типа ТГ: 30÷50  $\text{ \AA}$ , и выше ОКР алмаза, образующегося при ударном сжатии графита в смеси с ВВ [29]: 60÷200  $\text{ \AA}$ .

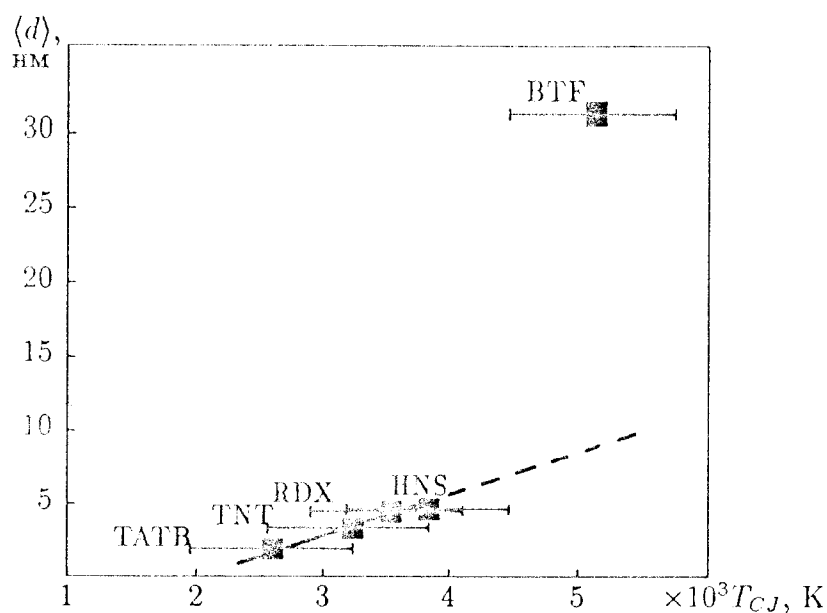


Рис. 6. Зависимость от температуры детонации областей когерентного рассеяния для алмаза, полученного из различных ВВ.

На рис. 6 проведено сравнение этих данных. Значения  $\langle d \rangle$  для ТАТВ, ТНТ, RDX и HNS получены методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Горизонтальные отрезки отражают существующую в настоящее время неопределенность в расчетах значений температуры детонации разными методами. Значение среднего размера частиц алмаза, образовавшихся в условиях детонации ВТФ, здесь принято равным величине ОКР, полученной методом РФА и, как будет показано ниже, является существенно заниженным. Тем не менее видно, что точка для ВТФ лежит существенно выше точек для исследованных ранее СНО ВВ, которые приближенно могут быть аппроксимированы линейной зависимостью. Это свидетельствует об отличном механизме роста частиц алмаза в случае детонации ВТФ.

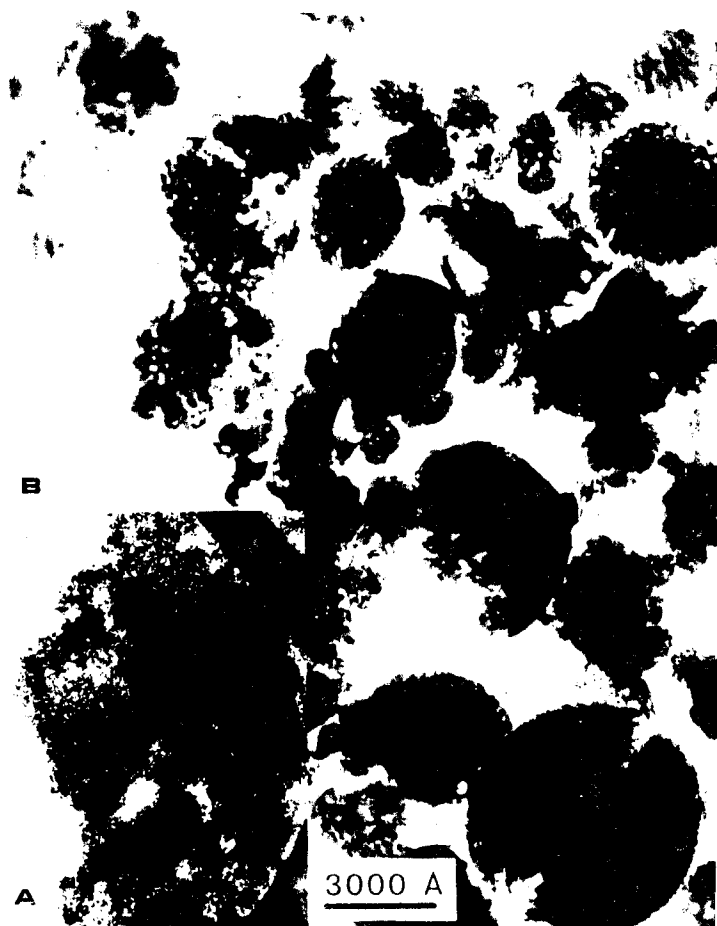


Рис. 7. Сравнение алмазных частиц, полученных при детонации ТНТ и БТФ:  
 а) ТНТ детонационный алмаз; б) БТФ детонационный алмаз.  
 Увеличение одинаковое.

Другим доказательством являются размеры и форма алмазных частиц, необычные для детонационного алмаза. На рис. 7а показано ЭМ изображение "обычного" алмаза, полученного при детонации ТНТ. Здесь алмазная фаза в основном состоит из малых ( $30 \div 50 \text{ \AA}$ ) микрокристаллов, собранных в нерегулярные вторичные структуры. В случае БТФ (рис. 7б) алмазный порошок в основном состоит из весьма рыхлых частиц специфической формы, напоминающей цветок размером от 0,1 до 1 мкм. Изображение одного из таких наиболее крупных "цветков" приведено на рис. 8. Анализ ЭМ-изображений показал, что чаще встречаются частицы, имеющие размер  $\sim 2000 \text{ \AA}$ .

Видимый характерный размер внутренних блоков составляет  $200 \div 400 \text{ \AA}$ , однако сопоставление светлополюсных и темнополюсных изображений (рис. 9 а, б) одних и тех же частиц позволяет сделать вывод о том, что область кристаллической упорядоченности в частицах значительно превышает видимый размер внутренней структуры. Кроме того, исследование внутренней структуры частиц с использованием электронной микроскопии высокого разрешения показывает, что полосы решетки



Рис. 8. Один из наибольших алмазных "цветков" размером более 0,5 мкм. Видно: каплеподобная форма, наличие выделенной точки, пористая структура.

проходят через границы блоков. Таким образом, блоки должны иметь совпадающую или близкую кристаллическую ориентацию, и такую частицу в целом можно охарактеризовать как "пористый микрокристалл".

Как указывалось, ВТФ имеет высокую температуру продуктов детонации, и естественно связать наблюдаемую картину с этим фактором. На рис. 10 схематично приведена диаграмма фазовых состояний углерода, взятая из [30].

Заштрихованная область соответствует параметрам Жуге большинства обычных ВВ, использованных ранее для изучения синтеза ультрадисперсной алмазной фазы: квадрат — ВТФ. Следует отметить, что если линия равновесия графит-алмаз установлена с достаточной достоверностью, этого нельзя сказать о линии плавления алмаза. Неопределенность в положении тройной точки также довольно велика (1000 — 1800 К). Наклон границы "алмаз-жидкость" на  $(P - T)$  диаграммах по сути дела зависит от той или иной формы уравнения состояния, принимаемой в различных теоретических работах. Эксперименты по ударному сжатию алмаза свидетельствуют в пользу положительного наклона [31].

Хотя экспериментальные данные о плавлении алмаза в исследуемой области тер-

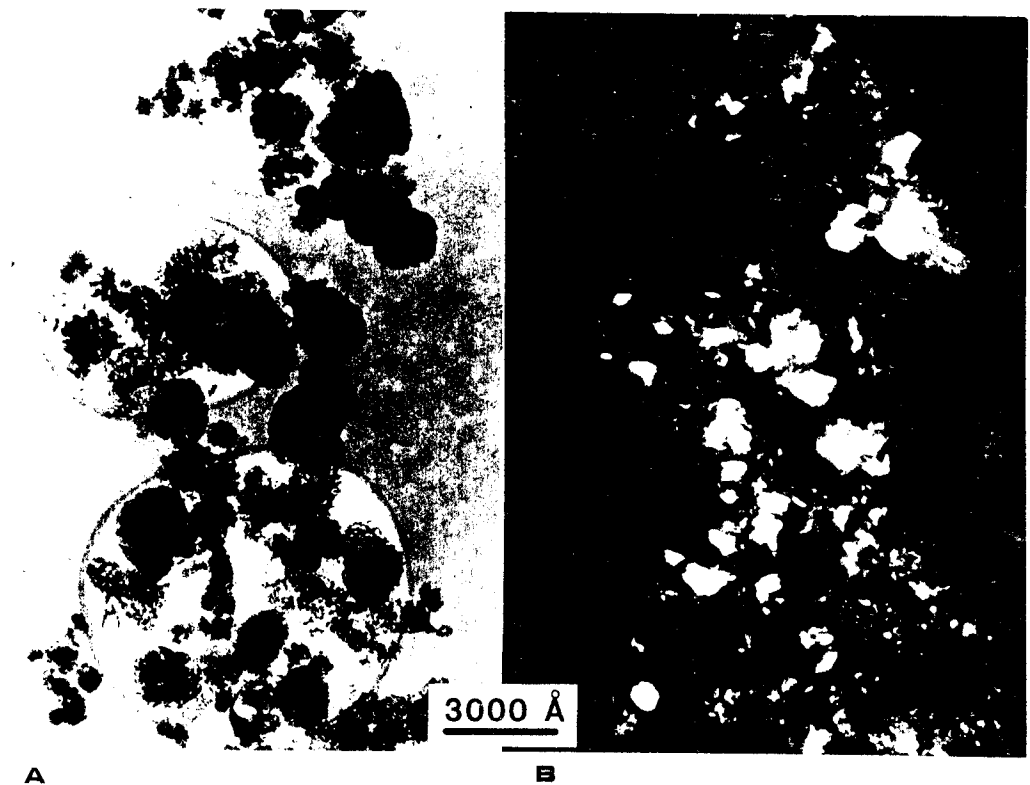


Рис. 9. БТФ детонационный алмаз: а) светло-польное изображение; б) темно-польное (110) изображение.

модинамических параметров отсутствуют как для динамических, так и для статических постановок, продукты детонации БТФ попадают, очевидно, в область термодинамической стабильности жидкой фазы углерода. Естественно сделать вывод, что именно это вызывает изменение механизма роста частиц алмаза, что может дать ключ к пониманию природы ограничения роста частиц, наблюдаемого для обычных взрывчатых веществ.

Характерная форма частиц алмаза (наличие особой точки — центра "цветка") позволяет сделать некоторые предположения о возможном механизме их образования. Вероятно, что образование частиц протекает в несколько этапов. Вначале формируются капли жидкого (жидкоподобного) углерода; затем при расширении продуктов детонации происходит их кристаллизация в структуру алмаза (подобно быстрой кристаллизации переохлажденной жидкости).

В этом случае пористость частиц может быть связана с отличием в плотностях жидкости и алмаза или выделением во время кристаллизации растворенных в жидком углероде газов. В предположении, что пористость частиц обусловлена только разностью в плотностях, предварительная обработка изображений частиц алмаза при большом увеличении дает отношение  $\rho_{ж}/\rho_{а} \simeq 0,8 \div 0,9$  ( $\rho_{ж}, \rho_{а}$  — плотности жидкого углерода и алмаза).

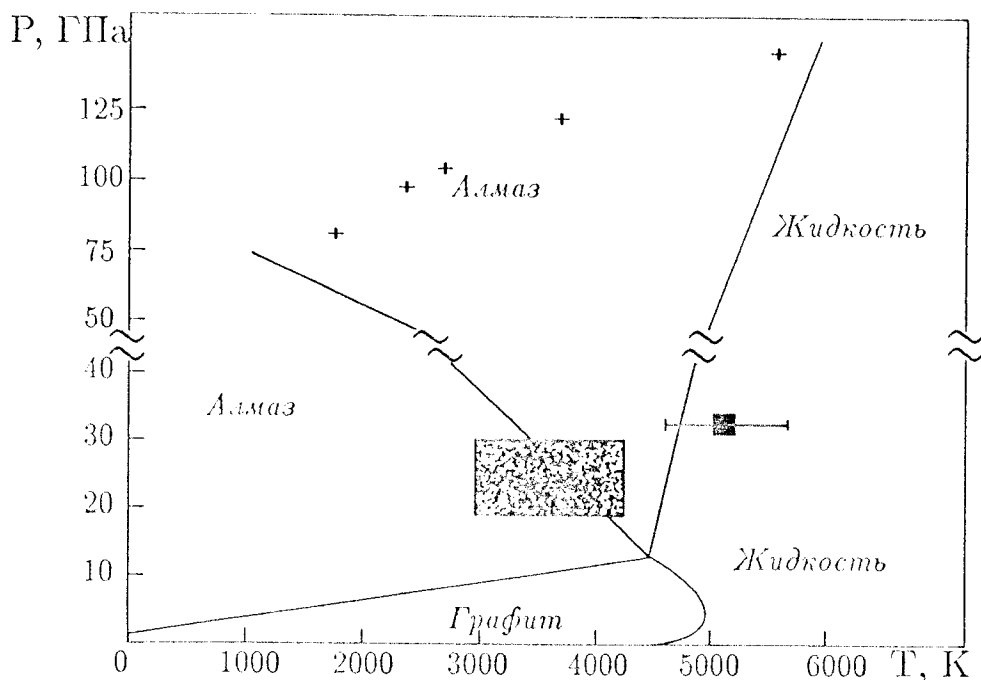


Рис. 10. Диаграмма фазовых состояний углерода [30]. Заштрихованная область соответствует Ч-Ж параметрам обычных ВВ, квадрат — БТФ. Ударная адиабата антрацита [31] также показана.

Оценим время, необходимое для того, чтобы частицы (капли) углерода выросли до размеров  $\sim 2 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ .

Если по аналогии с [21, 22] предположить, что рост частиц происходит в режиме диффузионного броуновского движения сталкивающихся частиц, то

$$\bar{V} \sim \frac{kT}{\mu} N(0)t,$$

где  $\bar{V}$  — средний объем частиц (в единицах объема первичных частиц),  $N(0)$  — их концентрация,  $T$  и  $\mu$  — температура и динамическая вязкость продуктов детонации.

Оценка вязкости ПД по приближенному выражению  $\mu \approx \frac{\sqrt{mkT}}{r_0}$  ( $m$  и  $r_0$  — масса и радиус молекул) дает значения  $\mu \simeq 10^{-2}$  пз. Тогда, полагая  $N(0) = 10^{22} \text{ см}^{-3}$  и учитывая, что частица размером в  $2 \cdot 10^3 \text{ \AA}$  содержит  $\sim 7 \cdot 10^8$  атомов углерода, получим время роста  $\sim 10^{-3}$  с.

Очевидно, что несмотря на наличие массивной ледяной оболочки, за столь большие времена ПД успею значительно расширяться, что приведет к снижению давления и температуры до значений, соответствующих области термодинамической



стабильности графита. Таким образом, коагуляция в режиме диффузионного броуновского движения сталкивающихся частиц является слишком медленной и не позволяет объяснить формирование частиц алмаза, обнаруженных в продуктах детонации ВТФ.

Несколько более сильную зависимость среднего объема частиц от времени дает коагуляция в режиме свободномолекулярного броуновского движения частиц [32, 33]:  $\bar{V} \sim t^{6/5}$ . Однако этот режим реализуется при условии, что размер коагулирующих частиц много меньше длины свободного пробега в среде. Поскольку это условие будет выполняться только на поздних стадиях разлета ПД, этот механизм коагуляции в данном случае также является непригодным.

Известно, что коагуляция существенно ускоряется, если происходит в режимах турбулентной диффузии или сдвигового вязкого течения [33–35]. В [33] показано, что в этом случае средний объем частиц экспоненциально зависит от длительности процесса, то есть  $\bar{V} \sim \exp(2t)$ , где  $t$  — безразмерное время.

Физически ускорение коагуляции связано с увеличением частоты столкновения между частицами благодаря взаимному относительному движению объемов среды и различной инерцией частиц разного размера (время реакции частиц разного размера на изменение скорости движения среды будет различным).

Не обосновательно полагать, что поле скоростей продуктов детонации не является однородным. Так, на стадии детонационного превращения отличие в скоростях микрообъемов ПД обусловлено в основном механической неоднородностью исходного ВВ (наличие пор, границ зерен и т.д.), что может приводить к появлению микротурбулентности, микрокумулятивных струй и других нестационарных течений. Существенная неоднородность течения возникает на ранних стадиях расширения ПД при взаимодействии волны разрежения. Вероятно, именно в волне разгрузки отличие в инерционности относительно мелких и крупных частиц будет наиболее сильно проявляться и приводить к ускоренному росту последних.

Воспользуемся для оценки роста частиц углерода в условиях детонации результатами, полученными в [34] для коагуляции в изотропном турбулентном сдвиговом течении. Тогда согласно [33, 34] имеем

$$\bar{V} \simeq \exp \left[ 2 \cdot 1.3 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} r_0^3 N(0) t \right],$$

где  $\varepsilon$  — локальная скорость диссипации энергии,  $\nu$  — кинематическая вязкость,  $r_0$  — начальный радиус частиц,  $N(0)$  — их концентрация.

Положим, как и в [34], что

$$\varepsilon \approx \frac{u^3}{l},$$

где  $u$  — отличие скорости разных объемов ПД,  $l$  — их характерный размер (можно принять его равным среднему размеру зерна ВВ). Заметим, что  $r_0^3 N(0) = \frac{3}{4\pi} \frac{\omega}{\rho}$ , где  $\omega$  — содержание углерода в ПД,  $\rho$  — плотность частиц углерода.

Тогда, полагая  $u \simeq 5 \cdot 10^3$  см/с,  $l \simeq 5 \cdot 10^{-3}$  см,  $\omega \simeq 0,3$  г/см<sup>3</sup>, и  $\rho \simeq 3$  г/см<sup>3</sup>, получим, что время роста частиц размером в  $2 \cdot 10^3$  Å составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-6}$  с.

Таким образом, при сделанных выше допущениях удастся получить физически реалистичное время роста частиц. Близкий результат можно также получить, предполагая коагуляцию в чисто сдвиговом вязком течении, используя выражения для фактора частоты столкновения частиц, приведенных в [35] и задаваясь разумными скоростями сдвига.

Следует отметить, что приведенные оценки не претендуют на физическую строгость и преследуют лишь цель продемонстрировать возможность существенного влияния нестационарных течений на процесс коагуляции углерода в условиях взрыва углеродсодержащих ВВ.

Дальнейшее изучение процесса образования частиц алмаза, в частности, при детонации зарядов БТФ различного диаметра, на наш взгляд, помогут в будущем скорректировать предложенный механизм их роста. Кроме того, следует отметить, что образование алмаза в условиях детонации СНО типа взрывчатого вещества исследуется впервые. Поэтому нельзя исключать возможного влияния на синтез и других факторов.

##### *5. Образование частиц углерода луковичной структуры из ультрадисперсного алмаза.*

В п. 2, главы II, Части А было показано, что в случае взрыва заряда ВВ в камере ограниченного объема строение детонационного углерода сильно зависит от условий проведения эксперимента.

Так, сажи ТГ50/50, полученные при низком начальном давлении охлаждающего газа (не достаточном для эффективного сохранения УДА), содержат (см. рис. 11):

А) квазисферические частицы диаметром  $4.0 \div 8.0$  нм, состоящие из дефектных графитных оболочек;

В) протяженные, длиной  $20.0 \div 25.0$  нм и толщиной  $2.0 \div 5.0$  нм, частицы турбо-стратной графитоподобной структуры;

С) аморфные частицы размером  $5.0 \div 25.0$  нм;

Д) частицы алмаза размером  $2.5 \div 15.0$  нм.

Поскольку частицы А не содержатся в образцах саж, полученных при повышенных давлениях охлаждающего газа, естественно сделать вывод, что они образовались не во время детонационного превращения ВВ, а на более поздних стадиях взрыва в результате отжига алмазных частиц.

Для более детального изучения возможности превращения УДА в другие структурные формы углерода нами было проведено экспериментальное исследование термического отжига УДА. С этой целью образцы алмаза (ОКР 4.0 нм), выделенные путем химической очистки конденсированных продуктов детонации заряда литого ТГ 50/50, были подвергнуты нагреву в вакууме при  $T \simeq 1300 \div 1500^\circ \text{C}$ .

На рис.12 приведено типичное ЕМ- изображение продуктов отжига УДА. Видно, что частицы алмаза переходят в частицы с вложенными одна в другую углеродными оболочками. Имеются 1) частицы квазисферической формы с замкнутыми концентрическими оболочками, 2) частицы с замкнутыми графитоподобными сетками в форме полиэдров со сглаженными ребрами и 3) частицы с одной или несколькими

общими внешними оболочками.

Анализ внутренней структуры частиц показал, что расстояние между оболочками составляет  $\sim 3.5 \text{ \AA}$ , причем каждая из замкнутых оболочек (до 7–8 от центра частицы) характеризуется периодическим изменением контраста с шагом  $\sim 2 \text{ \AA}$ .



Рис. 11. ЭМ-изображения высокого разрешения детонационного углерода ТГ50/50, полученного при низком давлении охлаждающего газа в камере. Видны: А — квазисферические дефектные частицы; В — протяженные частицы с турбостратной структурой; С, D — аморфные частицы с алмазными частицами внутри.

При этом изменение контраста различных оболочек взаимоупорядочены и образуют радиально расходящиеся структуры.

Изменяя время и температуру нагрева, нам удалось получить образцы, содержащие промежуточные продукты отжига алмазных частиц. На рис. 13 приведена псевдо-развертка во времени процесса такого превращения. Видно, что отжиг алмазных частиц начинается с поверхности, и скорость трансформации кристаллографических плоскостей с индексом (111) выше, чем для плоскостей с большим индексом.

При нагревании алмаза в области его термодинамической метастабильности происходит перестройка от  $sp^3$ - к  $sp^2$ - типу углеродных связей, в результате чего начинается трансформация алмазной структуры в структуру графита. Физически образование частиц, состоящих из вложенных углеродных оболочек, объясняется стремлением системы к минимуму поверхностной энергии за счет замыкания вы-

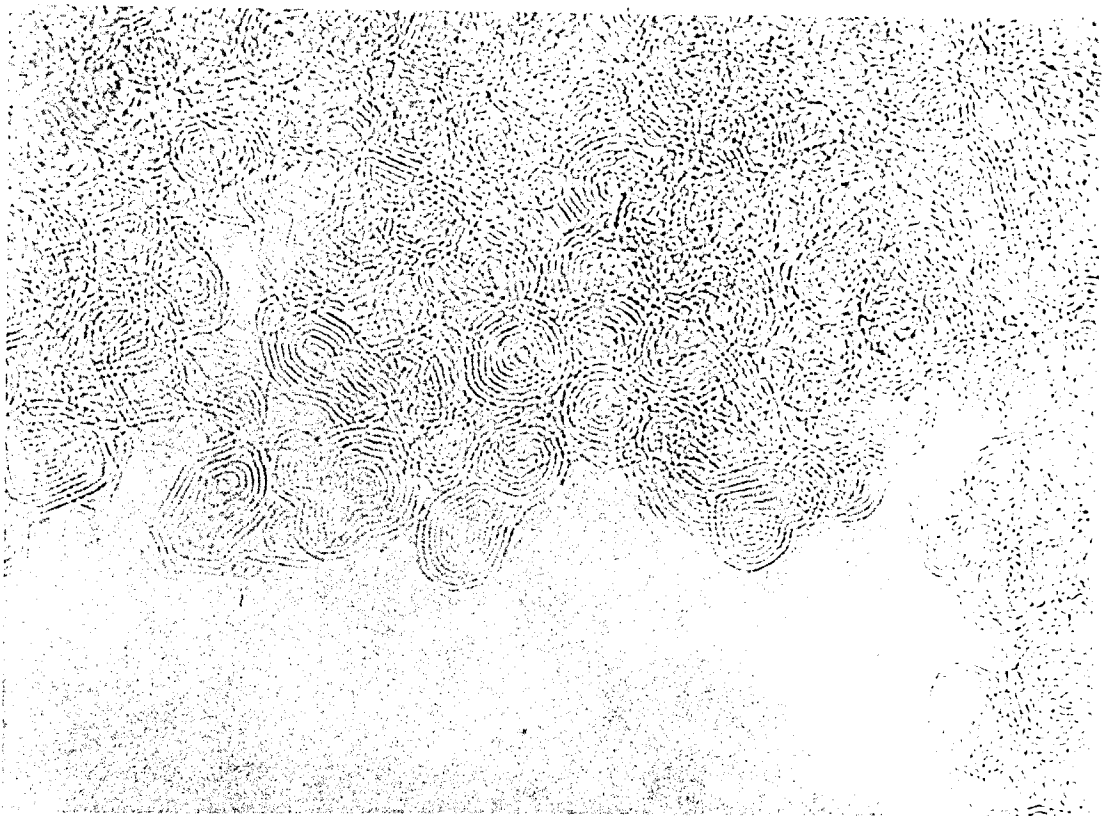


Рис. 12. ЭМ-изображения высокого разрешения продуктов отжига УДА.

сокоэнергонасыщенных свободных связей краевых атомов образующихся графитных сеток и сопровождается образованием пятичленных напряженных циклов (см. рис. 11 а).

Как показывает анализ ЭМ изображений, малые частицы алмаза, в которых доля поверхностных атомов особенно велика, преимущественно переходят в квазисферические частицы, тогда как более крупные — в частицы полиэдрической формы. Возможно, что нагрев до более высоких температур будет способствовать округлению последних. Образование частиц с общими внешними оболочками, по-видимому, происходит из сросшихся, а также двойникованных алмазных частиц (рис. 14 б).

В отличие от термического отжига УДА в вакууме, превращение алмазных частиц во взрывной камере происходит в сильно неравновесных условиях, что может объяснять дефектную структуру замкнутых частиц (тип А). Кроме того, в ПД содержится большое количество атомов кислорода, азота и водорода, которые, образуя связи с краевыми атомами появляющихся в результате отжига алмаза графитных сеток, будут препятствовать их полной сшивке.

Отметим также возможность образования протяженных графитоподобных частиц (частицы В) путем неполной сшивки нескольких фрагментов частиц А, или непосредственно из сросшихся алмазных частиц аналогично образованию структур с общими внешними оболочками (см. рис. 12).

В заключение этого параграфа следует подчеркнуть, что образование полиоболочечных углеродных структур при термическом отжиге ультра-малых частиц ал-

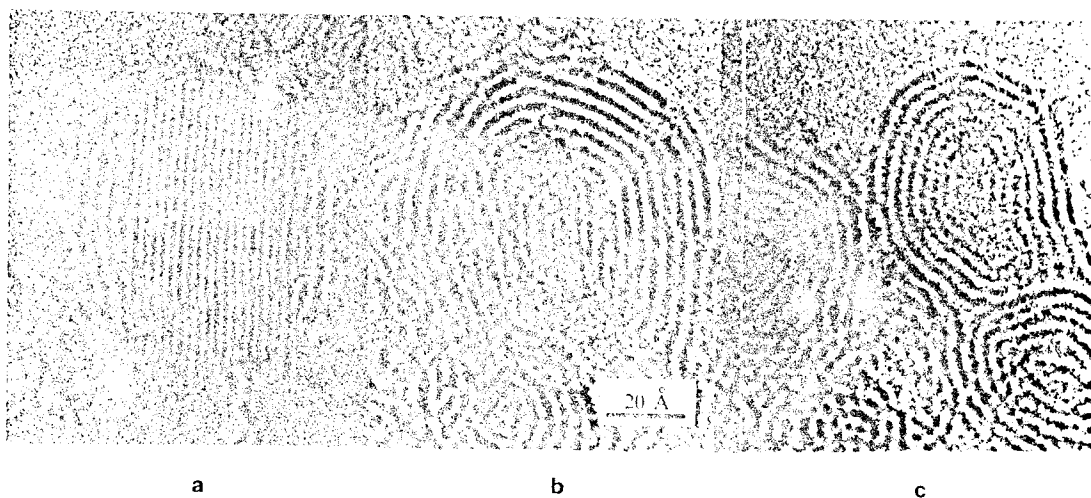


Рис. 13. EM-изображения высокого разрешения промежуточных продуктов отжига УДА. Показана псевдо-развертка во времени процесса отжига ультрадисперсной частицы алмаза.

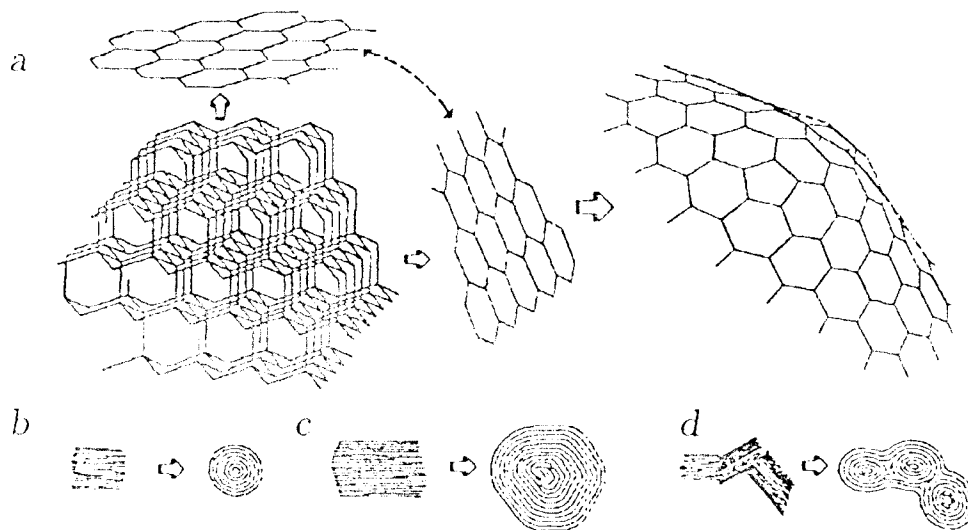


Рис. 14. Схематичное изображение процесса отжига алмазных частиц.

маза не является исключением. Образование квазисферических частиц, состоящих из замкнутых углеродных оболочек, обнаружено и в ряде других процессов. Например, при интенсивном облучении пучком электронов сажи и трубчатого углерода в [36] получены квазисферические частицы, являющиеся аналогами фуллереновых структур и содержащие до 70 замкнутых графитоподобных оболочек. Из-за особенностей своего строения такие частицы получили название луковичных структур [37] (углеродных луковиц).

Образование полых квазисферических частиц, состоящих из вложенных углеродных оболочек, обнаружено в [38], где исследован термический отжиг сажи при нагреве до 2500°C. Кроме того, имеются сообщения [39] о том, что частицы полиоболочечного строения найдены в некоторых метеоритах (впрочем, как и ультрадисперсные частицы алмаза [40!]).

Все это свидетельствует, что образование луковичных структур вряд ли является чисто размерным эффектом и имеет более глубокую природу. Можно сказать, что углерод в очередной раз продемонстрировал многообразие аллотропий своего существования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ставер А.М., Губарева Н.В., Лямкин А.И., Петров Е.А. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва // ФГВ.-1984.- 20, N 5.-С.100.
2. Волков К.В., Даниленко В.В., Елин В.И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // ФГВ.- 1990.- 26, N 3.- С.123.
3. Ададуров Г.А., Бавина В.Н. и др. Авт.свид.565474 от 23.07.1976.
4. Петров Е.А. Физико-химические аспекты детонационного получения ультрадисперсных алмазов из углерода взрывчатых веществ: Дис. канд. тех. наук/ 1988, ИПО "Алтай". - Бийск, 1988.
5. Петров Е.А. Влияние молекулярной структуры ВВ на детонационный синтез и свойства алмазов // Детонация: X симпоз. по горению и взрыву: Тез. докл.- Черногловка, 1992. - С.114.
6. Анисичкин В.Ф. Об особенностях ударноволнового разложения и синтеза алмаза из ароматических соединений // Пятое Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докладов.- Красноярск, 1991.-Г.1.-С.20.
7. Бабарэ Л.В., Дремин А.Н., Першин С.В., Яковлев В.В. Полимеризация труднополимеризуемых органических соединений при ударном сжатии // ФГВ.-1969.-5, N 4.-С.528.
8. Dick R.D. Shock wave compression of benzene, carbon disulfide, carbon tetrachloride and liquid nitrogen // J.Chem.Phys.-1970.-52, N.12.-P.6021.
9. LASL Shock Hugoniot Data. Berkeley a.o., 1979.
10. Трунин Р.Ф., Жерноклетов М.В., Кузнецов Н.Ф., Сутулов Ю.Н. Динамическая сжимаемость насыщенных и ароматических углеводородов // Четвертое Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докладов.- Черногловка, 1988.-Т.1.-С.166.
11. Трунин Р.Ф., Жерноклетов М.В., Кузнецов Н.Ф., Радченко О.А., Сычевская Н.В., Шутов В.В. Сжатие жидких органических веществ в ударных волнах // Хим. физика.-1992.-11, N 3.-С.424.
12. Angus J.C., Hayman C.C. Low-pressure metastable growth of diamond and "diamondlike" phases // Science.-1988.-241, N 4868.-P.913.

13. Van Thiel M., Ree F.H. Properties of carbon clusters in TNT detonation products: the graphite-diamond transition // *J. Appl. Phys.*–1987.–62, N 5.–P.1761.
14. Губин С.А., Одинцов В.В., Пенский В.И., Сергеев С.С. Влияние формы и размера кристаллов графита и алмаза на фазовое равновесие углерода и параметры детонации ВВ // Четвертое Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докладов.– Черногоровка, 1988.–Т.1.–С.13.
15. Губин С.А., Одинцов В.В., Пенский В.И. Расчеты взрывных процессов в конденсированных ВВ // *Хим. физика.*–1991.– 10, N 6.–С.848.
16. Granqvist C.G., Buhrman R.A. Ultrafine metal particles // *J.Appl.Phys.*– 1976.– 47.– P. 2200.
17. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах.– М.: Энергоатомиздат, 1984.–224 с.
18. Moroz E.M., Bogdanov S.V., Likholobov V.A. Structural parameters of carbon supports sunit and altunit// *React. Kinet. Catal. Lett.*–1992.–47, N 2. –P.311.
19. Neuenschwander E. Herstellung und Charakterisierung von ultrafeinen Karbiden, Nitriden und Metalle// *J.Less-Common.Metals.*–1966.–11, N 5.–P.365.
20. Greiner N.R., Hermes R. Chemistry of detonation soot: diamonds, graphite, and volatiles// 9-th Sympos. (Intern.) on Detonation, Portland, USA, 1989: Prepr. of papers. – S.I., s.a. –P.522.
21. Shaw M.S., Johnson J.D. Carbon clustering in detonations// *J.Appl.Phys.*–1987.–62, N 5.–P.2080.
22. Ершов А.П., Куперштох А.Л. Образование фрактальных структур при взрыве // *Письма в ЖТФ.*– 1990.– 16, N 3.– С.42.
23. Mader Ch.L. Numerical modeling of detonation.– Berkeley a.o.: Univ. of Calif. Press, 1979. – 485 p.
24. Baute J., Chirat R. Which equation of state for carbon in detonation products? // 8-th Sympos. (Intern.) on Detonation, Albuquerque, 1985: Proc. – S.I., s.a. – P.521. Chirat R., Baute J. An extensive application of WCA4 equation of state for explosives// *Ibid.* – P.751.
25. Wu Xiong. Detonation properties of condensed explosives computed with the VLW equation of state// *Ibid.* – P.796.
26. Кондриков Б.Н., Сумин А.И. Уравнение состояния газов при высоком давлении // *ФГВ.*–1987.–23, N 1.–С.114.

27. Ree Francis H. Systematics of high-pressure and high temperature behavior of hydrocarbons // *J.Chem.Phys.*– 1979.– 70.– P. 974.
28. Nellis W.J., Ree F.H., Trainor R.J., Mitchell A.C., Boslough M.B. Equation of state and optical luminosity of benzen, polybutene, and polyethylene shocked to 210 GPa // *J.Chem.Phys.* 1984.– 80.– P. 2789.
29. Ададуров Г.А. Экспериментальное исследование кинетических процессов в условиях динамического сжатия // *Успехи химии.*– 1986.–IV, вып.4.–С.555.
30. Van Thiel, M., Ree, F.H. Theoretical description of graphite, diamond, and liquid phases of carbon // *Int. J. of thermophysics.*–1989.–10,N 1.–P. 227.
31. Shaner, J.W., Brown, J.M. et al. // *J. de Phys.* – 1984. – 45 (Suppl.), N C8. – P.235.
32. Lai F.S., Friedlander S.K., Pich J., Hidy G.M. The self-preserving particle size distribution for Brownian coagulation in the free-molecule regime // *J. Coll.Interface Sci.*–1972.– 39, N 2.–P.395.
33. Lushnikov A.A. Evolution of coagulating systems // *J. Coll.Interface Sci.*–1973.– 45, N 3.–P.549.
34. Saffman P.G., Turner J.S. On the collision of drops in turbulent clouds // *J. Fluid Mech.*–1956.–1, N1.–P. 16.
35. Wang C.S., Friedlander S.K. The self-preserving particle size distribution for coagulation by Brownian motion. Small particle slip correction and simultaneous shear flow // *J. Coll.Interface Sci.*–1967.– 24.–P.170.
36. Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation // *Nature.*–1992.–359, N 6397.–P.707.
37. Kroto H.W. Carbon onions introduce new flavour to fullerene studies // *Ibid.*–P.670.
38. Heer W.A., Ugarte D. Carbon onions produced by heat treatment of carbon soot and their relation to the 217.5 nm interstellar absorption feature // *Chem.Phys.Letters.*– 1993.–207, N 4,5,6.– P. 480.
39. Smith P.P.K., Buseck P.R. Graphitic carbon in the allende meteorite: a microstructural study // *Science.*–1981.–212, N 4492.–P.322.
40. Lewis R.S., Ming T., Wacker J.F., Anders E., Steel E. Interstellar diamonds in meteorites // *Nature.*–1987.–326, N 6109.–P.160.



## РОСТ ЧАСТИЦ

В этой главе рассматривается формирование алмазных частиц. Это сложный процесс, и здесь приводятся преимущественно качественные оценки. Глава делится на три части, в которых рассматриваются различные стадии роста:

- рост компактных частиц путем коагуляции;
- образование из этих компактных частиц фрактальных структур;
- предварительное рассмотрение динамики коагуляции.

Результаты частично описаны в [1–3].

### 1. Результаты модифицированного подхода Смолуховского.

Алмазы, обнаруженные в продуктах детонации, являются ультрадисперсными [4–9] с характерным диаметром частиц около 40 Å. Рассмотрим условия, которые могут вести к образованию таких мелких частиц.

Время выделения углерода, то есть время химической реакции в детонационной волне, порядка  $\sim 0.1$  мкс. Время  $t_H$  гидродинамического разлета – единицы микросекунд. Количество углерода может превосходить 10% массы заряда, что соответствует концентрации атомов  $n_C \approx 10^{22}$  см<sup>-3</sup>. При столь сильной неравновесности каждое столкновение частиц должно приводить к их слиянию. Поэтому естественно считать, что начальной стадией роста частиц должна быть быстрая коагуляция.

Согласно теории быстрой коагуляции Смолуховского, средняя масса частицы (в единицах массы атома С) растет линейно со временем [10, 11]:

$$\langle m \rangle \sim K \cdot n_C \cdot t.$$

Здесь  $K = \frac{4kT}{3\eta}$  – константа коагуляции,  $\eta$  – вязкость продуктов детонации. Из-за большой плотности газа движение частиц, даже самых малых, происходит в стоковом режиме. Это оправдывает применимость теории Смолуховского для всех размеров. В разреженной среде, например в атмосферном воздухе, для малых по сравнению с длиной собственного броуновского пробега частиц коагуляция несколько ускоряется (свободномолекулярный режим) [12]. Коагуляция углерода в продуктах детонации рассматривалась в [13].

Примем температуру продуктов детонации  $T \approx 3000$  К, а вязкость [13]  $\eta = 10^{-2}$  пз. Грубая оценка [14] дает близкое значение  $3 \cdot 10^{-3}$  пз. Тогда произведение  $K \cdot n_C \approx 10^{12}$  1/с. Этот параметр определяет скорость роста средней массы. За время  $t_H \sim 1$  мкс должны образоваться частицы в среднем из  $10^6$  атомов с размером около 200 Å. В действительности же характерный размер частиц 40 Å, т.е. масса на два порядка меньше. К тому же эксперимент [8, 9] не обнаруживает зависимости размера частиц от  $t_H$  (пропорционального размеру заряда). Следовательно, рост компактных частиц должен быть ограничен.

Предположим, что две частицы при встрече сливаются, если хотя бы одна из них содержит атомов меньше  $m_0 = 10^3$ , т.е. по размеру  $< 20 \text{ \AA}$ . В пользу этого условия имеется несколько доводов [5], в частности, уменьшение эффективной температуры плавления для мелких частиц (см., например, [15]). В результате мелкие частицы могут реагировать как жидкие капли, в то время как крупные уже не будут сливаться. Аналогично влияют рост флуктуаций для малых частиц и увеличение относительной роли поверхности. Разумеется, реально переход от единичной к нулевой вероятности слияния частиц не будет резким, а характерное значение  $m_0$  представляет оценку по порядку величины. Поэтому излагаемая модель является первым приближением. Однако ее использование оправдано неточностью, с которой известны характеристики среды и процесса коагуляции.

Введем концентрации  $n_m$  для частиц, содержащих  $m$  атомов. Система уравнений Смолуховского имеет вид

$$\frac{dn_m}{dt} = K \left( \sum_{j=1}^{m-1} ' F_{j,m-j} n_j n_{m-j} - 2n_m \cdot \sum_{j=1}^{\infty} ' F_{j,m} n_j \right) + S_m .$$

Первое слагаемое в скобках – скорость возникновения частиц массы  $m$  из различных комбинаций  $j + (m - j)$ , второе описывает уменьшение количества  $m$  – частиц из-за реакций с любыми другими. Фактор  $F_{j,m} = \frac{(r_j+r_m)^2}{4r_j r_m}$  учитывает различие размеров  $r$  частиц с массами  $j$  и  $m$ . Для одинаковых частиц  $F_{j,j} = 1$ , для различных – довольно слабая функция отношения масс (например,  $F_{1,10} = 1.155$ ). Величина  $S_m$  описывает приток углеродных частиц в ходе химической реакции. Предполагая равномерное выделение единичных атомов в течение времени реакции  $t_r$ , имеем  $S_1 = n_C/t_r$  и  $S_i = 0$  при  $i > 1$ . Штрих, которым снабжены знаки суммы, означает, что хотя бы одна из сталкивающихся частиц должна быть меньше  $m_0$  (остальные слагаемые выбрасываются).

Удобно ввести безразмерные время (единица –  $\sqrt{t_r/Kn_C}$ ) и концентрацию (единица –  $\sqrt{n_C/Kt_r}$ ). Для безразмерных концентраций и времени сохраним прежние обозначения. Тогда до окончания реакции

$$\frac{dn_m}{dt} = 2 \left( \sum_{j=1}^{M_1} F_{j,m-j} n_j n_{m-j} - n_m \cdot \sum_{j=1}^{M_2} F_{j,m} n_j \right) + \delta_{m,1} . \quad (1)$$

Здесь  $M_1 = \min(m/2, m_0)$ ;  $M_2 = m_0$  при  $m > m_0$ ,  $M_2 = \infty$  при  $m < m_0$ ;  $\delta_{m,1}$  – символ Кронекера.

Решение системы (1) при отсутствии ограничений на слияние исследовалось аналитически [16] для  $F_{j,m} = 1$  и численно [17]. За безразмерное время  $t \geq 5$  вырабатывается характерное распределение  $n_m \sim m^{-3/2}$ . От времени далее зависит только граница, на которой эта зависимость обрывается:  $m_b \sim t^2$ . Уместна газодинамическая аналогия: по оси масс распространяется волна, вызванная притоком частиц в начале этой оси.

Когда  $m_b$  станет порядка  $m_0$ , т.е. для времени  $t > \sqrt{m_0}$ , начнет проявляться запрет на слияние больших частиц. Однако мелкие частицы продолжают объединяться

с крупными; спектр масс, хотя и медленнее, изменяется. Качественное поведение спектра при  $m \gg m_0$  можно понять, считая  $m$  непрерывной переменной. Тогда

$$n_{m-j} = n_m - j \frac{\partial n_m}{\partial m} + \frac{j^2}{2} \frac{\partial^2 n_m}{\partial m^2}$$

(разложение в ряд действует, так как  $j < m_0 \ll m$ ). Кроме того, считаем  $F_{j,m-j} = F_{j,m}$ . В результате имеем простое уравнение:

$$\frac{\partial n_m}{\partial t} + C \frac{\partial n_m}{\partial m} = \nu \frac{\partial^2 n_m}{\partial m^2},$$

причем  $C = 2 \sum_{j=1}^{m_0} j n_j F_{j,m}$ ,  $\nu = \sum_{j=1}^{m_0} j^2 n_j F_{j,m}$  зависят от времени через спектр размеров малых (активных) частиц и от массы через  $F_{j,m}$ . Обе эти зависимости слабые, так что в первом приближении имеем уравнение с постоянными коэффициентами. Следует ожидать возникновения волны  $n(m - Ct)$ , расплывающейся из-за вязкости  $\nu$ .

Численное решение системы (1) демонстрирует зарождение на границе  $m = m_0$  и последующее распространение волны (рис. 1). Кривая 1 при  $t = \sqrt{m_0}$  почти "не замечает" границы, тогда как на кривых 2 и 3 ( $t = \sqrt{10m_0}$  и  $\sqrt{100m_0}$ ) концентрация на границе резко падает. Тем не менее скорость волны оказывается близкой к вычисленной по невозмущенному  $n_m \sim m^{-3/2}$  распределению. Отметим, что для  $t \geq \sqrt{m_0}$  основная масса сосредоточена в крупных частицах, тогда как большую часть концентрации составляют мелкие.

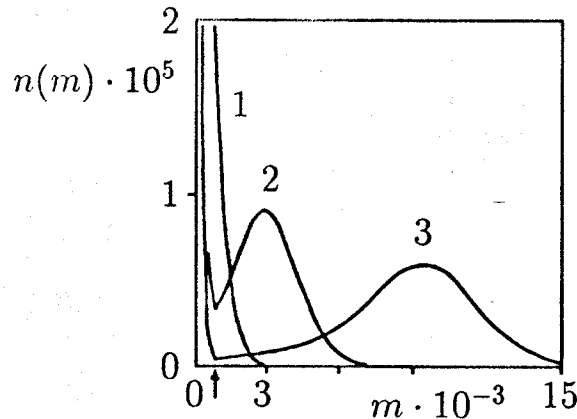


Рис. 1. Распределение концентраций по массе при ограничении на слияние частиц. Кривые 1, 2, 3 соответствуют безразмерному времени  $t_1 = \sqrt{m_0} = 31.6$ ;  $t_2 = \sqrt{10m_0} = 100$ ;  $t_3 = \sqrt{100m_0} = 316$ . Стрелкой указана граница  $m_0$ , выше которой введен запрет на слияние больших частиц.

Безразмерное время окончания реакции

$$t_e = t_r / \sqrt{t_r / K n_C} = \sqrt{t_r K n_C}.$$

Если оборвать реакцию в момент достижения распределений на рис. 1, то кривые 1 – 3 будут отвечать различным временам реакции:  $t_r = t_e^2 / Kn_0 = 1; 10; 100$  нс для  $t_e = \sqrt{m_0}; \sqrt{10m_0}; \sqrt{100m_0}$ . Истинное время реакции может быть меньше брутто-времени 0,1 мкс (например, если реакция идет путем разгорания горячих точек). По окончании реакции за время порядка  $\sqrt{m_0}$  мелкие частицы "вымирают" и вырабатывается замороженное распределение, изображенное на рис. 2 в зависимости от размера частиц. Во всех случаях диапазон размеров довольно узкий. Экспериментальные распределения (см. часть 2) приблизительно вдвое шире.

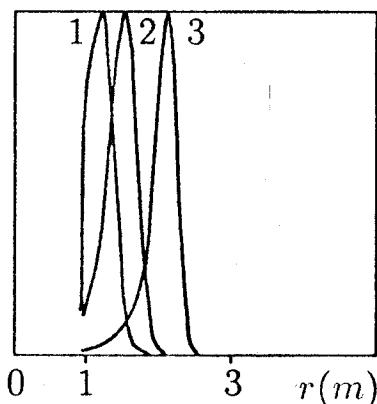


Рис. 2. Замороженные распределения частиц по размерам для различных значений времени реакции  $t_r$ . Кривые 1 – 3 получены из распределений 1 – 3 рис. 1 и соответствуют значениям времени реакции  $t_r = 1; 10; 100$  нс. Граничный размер  $r(m_0)$  принят за единицу, кривые нормированы к одной амплитуде.

Принятое выделение углерода в реакции в виде единичных атомов не принципиально. При выделении более крупных фрагментов (но, разумеется, малых по сравнению с  $m_0$ ) результаты не изменятся. "Мгновенное" выделение углерода ( $t_r = 0$ ) дает результат, близкий к  $t_r = 1$  нс.

Таким образом, ограничение коагуляции позволяет получить размер частиц, близкий к наблюдаемому. Варьированием параметров  $m_0$  и  $t_r$  возможна более точная подгонка под эксперимент. Очевидно, что "размазывание"  $m_0$  приведет к уширению спектра масс.

В случае более высоких температур в зоне детонации там, где происходит коагуляция, параметр  $m_0$  возрастет. Тогда размеры компактных частиц увеличатся. Для некоторых составов ВВ могут быть достигнуты параметры стабильности жидкой фазы углерода [6], и размерные ограничения коагуляции снимутся. Размер частиц тогда будет ограничен только расширением продуктов детонации.

Недавно проведены эксперименты с высокотемпературным ВВ БТФ [18], описанные также в данном отчете, для которого состояние Чепмена-Жуге надежно соответствует жидкой фазе углерода. Результаты в общем подтвердили приведен-

ные оценки кинетики коагуляции: размер областей когерентного рассеяния возрос на порядок (до 310 Å). Следовательно, в обычных условиях рост ограничивается именно тем, что частицы твердые, а не тем, например, что вязкость ПД гораздо больше, чем предполагалось.

Вместе с тем визуальные размеры частиц оказались еще на порядок больше. Частицы неоднородны, в них просматриваются детали размером в сотни ангстрем. Ниже обсуждается, как можно согласовать эти данные с описанной картиной коагуляции.

## 2. Образование фрактальных кластеров.

Следующая стадия роста (образование агрегатов из мелких компактных частиц) начинается параллельно с окончанием первой. По крайней мере в начале этого процесса естественно полагать, что при встрече любых двух кластеров они сцепляются, сохраняя свою индивидуальность. Известно [11, 19], что при такой кластер-кластерной ассоциации образуются фрактальные структуры. Возможность фрактальной структуры агрегатов упоминается в [5, 20]. В [1, 2] выражается мнение, что фрактальные кластеры могут образовываться за микросекундные времена непосредственно за фронтом детонации. Это ведет к важным для физики детонации следствиям.

Масса кластера  $Z$  в единицах массы отдельной частицы, т.е. количество частиц в кластере и размер  $R$  (в единицах диаметра единичной компактной частицы) будут связаны соотношением

$$Z \sim R^D,$$

где  $D$  – фрактальная (обычно дробная) размерность, которая меньше размерности пространства. Численное моделирование и эксперимент для описанных условий дают значения  $D = 1.78 \div 2.1$ , т.е. с увеличением размера кластера его средняя плотность уменьшается (растет доля пустот).

Рис. 3 иллюстрирует агрегацию в двумерном пространстве. В "ящик" размером  $31 \times 31$  клеток помещено 70 частиц, которые по очереди перемещаются в случайно выбранных направлениях. Оказавшиеся в соседних клетках частицы соединяются и далее перемещаются вместе. На рис. 3,а показано начало процесса, когда образовалось несколько малых кластеров. На поздней стадии (рис. 3,б) виден большой кластер, к которому в конце концов присоединятся все остальные. Большие агрегаты в двумерном пространстве имеют размерность 1,44 [19] и, следовательно, сильно разрежены. При исходной концентрации частиц всего 7% агрегат на рис. 3,б занимает основную долю размера ящика.

Рассмотрим качественно образование агрегатов при кластер-кластерной ассоциации. Для этого процесса также применима система уравнений Смолуховского. Для не очень больших кластеров можно пренебречь полидисперсностью (считая  $F_{j,m} = 1$ ). Суммируя все уравнения (1), получим для концентрации агрегатов  $A$ :

$$\frac{dA}{dt} = \frac{dP}{dt} - A^2,$$

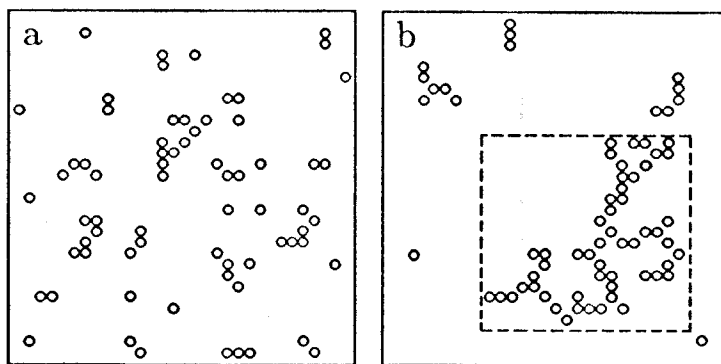


Рис. 3. Кластер-кластерная ассоциация.

где  $P$  – концентрация компактных частиц (единичных кластеров). По окончании реакции  $dP/dt = 0$ , следовательно,  $A \sim 1/t$ . Накопившееся количество  $P \sim 1/\sqrt{m_0}$ , как явствует из упоминавшегося выше распределения  $n_m \sim m^{-3/2}$ . Тогда среднее число частиц в кластере

$$Z = P/A \sim t/\sqrt{m_0}$$

или, в размерных единицах,  $Z = t/\tau$ ,  $\tau = \sqrt{t_r m_0 / Kn_C}$ . При учете гидродинамического расширения время  $t$  следует ограничить величиной  $t_H$ , так что максимальное  $Z \sim t_H/\tau \sim 100$  при  $t_H = 1$  мкс,  $t_r = 100$  нс,  $\tau = 10$  нс. Размер кластера  $R \sim Z^{1/D} \sim Z^{1/2} \sim 10$  размеров частицы или  $300 \div 400 \text{ \AA}$ .

Принятым методом исследования фрактальных структур является малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР). Рассеянию на угол  $\theta$  соответствует переданный импульс  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta/2)$ , обратная величина которого  $q^{-1}$  есть характерный зондируемый размер. Во фрактальном интервале размеров интенсивность рассеянного излучения  $I \sim q^{-D}$  [19], что позволяет определить размерность  $D$ .

Измерения проведены В.Н.Коломийчуком (Институт катализа, Новосибирск). Длина волны  $\lambda$  была  $1.54 \text{ \AA}$  (Cu  $K_\alpha$ ), диапазон углов рассеяния  $7' < 2\theta < 7^\circ$ . Интенсивности, измеренные для щелевой геометрии опыта, пересчитаны к условиям "точечного источника". На рис. 4 приведены результаты для двух образцов алмазного порошка, полученного в разных опытах. Участки кривых с близким к (-4) наклоном отвечают рассеянию на отдельных частицах (режим Пóрода). В интервале  $5 \cdot 10^{-3} < q < 3 \cdot 10^{-2} \text{ 1/\AA}$  наклон указывает на фрактальную размерность  $D \approx 1.9$ , что соответствует кластер-кластерной ассоциации. Аналогичные результаты получены для образцов шихты (смесь алмаза с графитом), взятых на анализ после взрыва без химической очистки.

Прямые, описывающих разные режимы рассеяния, пересекаются при некотором  $q \approx 0.03$ . Это позволяет определить характерный размер  $r = 1/q$  частиц, составляющих кластер. Этот размер по данным рис. 4 оказывается около  $25 \text{ \AA}$ , то есть близок к размерам, наблюдаемым на электронных фотографиях. Разумеется,  $r$  может отличаться от средних размеров, определяемых другими способами, но можно

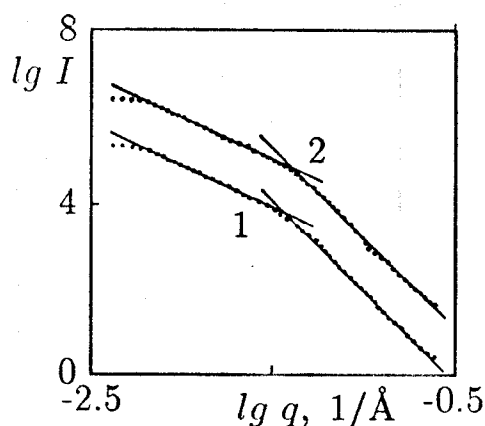


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновского излучения, от импульса  $q$ . Наклоны прямых:  $(-1,94$  и  $-4,18)$  для 1-го образца и  $(-1,89$  и  $-4,10)$  для 2-го.

утверждать, что это отличие в пределах двойного порядка. (Реально  $r$  лежит между средним радиусом и диаметром частицы). Отклонения от прямой при малых  $q$  позволяют оценить размер агрегата в  $\approx 200 \text{ \AA}$ .

На рис. 5 представлены обработанные данные малоуглового рассеяния – 20 опытов с разными ВВ. Измерялась фрактальная размерность  $D$  продукта и характерный размер зерен  $r$ . Результаты каждого опыта дают точку на плоскости  $D - r$ .

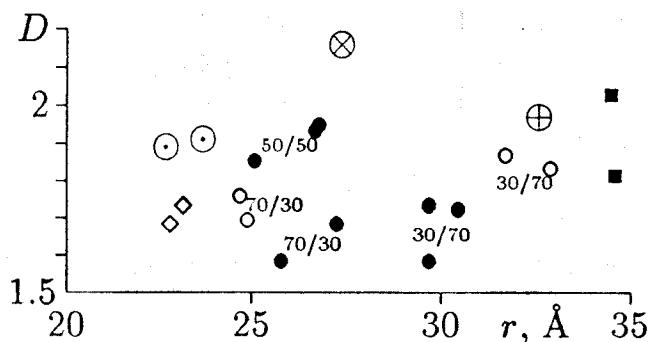


Рис. 5. Данные малоуглового рассеяния на плоскости  $D - r$ . Обозначения:  $\odot$  – TNT;  $\bullet$  – TNT/RDX;  $\circ$  – TNT/HMX;  $\diamond$  – TATB;  $\blacksquare$  – HNAV;  $\oplus$  – TNT в оболочке TNT/HMX 70/30;  $\otimes$  – TACOT. 30/70 возле "•" означает TNT/RDX 30/70.

При заметных в общем вариациях  $D$  и  $r$  данные для каждого ВВ хорошо повторяются. Отметим, что некоторые эксперименты разделены по времени месяцами, а данные рассеяния снимались вслепую, без идентификации ВВ. Тем не менее на  $D - r$  плоскости опыты с одним ВВ попадают рядом. Это значит, что  $D$  и  $r$  – объективные параметры материала.

Как видно из рис. 5, размер частиц для смесей TNT с гексогеном и октогеном

растет при увеличении содержания более энергичного ВВ. Естественно связать этот рост с повышением температуры детонации.

Пока не ясно, как связать вариации  $D$  с типом ВВ. Однако полученные значения в общем соответствуют области, характерной для кластер-кластерной агрегации.

Другим подходом к анализу данных МУРР является введение распределения алмазных частиц по размерам [8]. Если рассеяние происходит независимо на отдельных сферических частицах, то для функции распределения  $f(R)$  получается интегральное уравнение

$$I(q) = \int_0^{\infty} f(R) I_R(q) dR.$$

Здесь ядро  $I_R(q) = (3 \sin qR - qR \cos qR)^2 / q^6$  - интенсивность рассеяния шаром размера  $R$ .

Такие обратные задачи, как правило, неустойчивы. Из-за погрешностей при регистрации экспериментально измеряемых величин и при аппроксимации интеграла конечной суммой могут возникать большие ошибки в искомым зависимостях. В частности, в рассматриваемой задаче на графиках  $f(R)$  наблюдаются осцилляции при больших  $R$ .

Для более детального анализа ситуации проведены независимые расчеты по восстановлению  $f(R)$ . В качестве примера обработаны экспериментальные данные по МУРР, приведенные на рис. 4. Использовался метод регуляризации Филлипса [21] с минимизацией функционала

$$\Phi(f) = \sum_{i=1}^n \left( I(q_i) - \sum_{j=1}^m f(R_j) I_{R_j}(q_i) \Delta R_j \right)^2 + p \int_{R_1}^{R_m} \left( \frac{d^2 f}{dR^2} \right)^2 dR,$$

где  $n$  - число экспериментальных точек;  $m$  - число точек дискретизации искомой функции  $f(R)$ ;  $p$  - варьируемый параметр регуляризации.

Полученные результаты приведены на рис. 6. Кривая 1 - восстановленная функция  $f(R)$ . Основной пик приходится на размеры  $\approx 30 \text{ \AA}$ . Несмотря на все попытки регуляризации, существовали осцилляции в решении при больших  $R$ , причем имелись отрицательные значения.

По найденному распределению  $f(R)$  для контроля вычислялась интенсивность  $I(q)$  (рис. 6, кривая 2), которая практически совпадает с исходными экспериментальными точками. Хотя осцилляции малы, их вклад в рассеяние существенен. Для примера вычислены интенсивности МУРР для основного пика ( $R < 120 \text{ \AA}$ ) и отрицательной части  $f(R)$  (рис. 6, кривые 3 и 4).

Для  $q < 3 \cdot 10^{-2} 1/\text{ \AA}$  вместо фрактального участка ( $D \approx 2$ ) наблюдается сильное завывшение во втором случае и выход на режим рассеяния веществом с постоянной концентрацией невзаимодействующих частиц - в первом.

Колебания  $f(R)$  можно объяснить как "попытку" алгоритма отразить возникновение структур во фрактальной области. Следовательно, эти колебания, по-видимому, не реальны. В то же время в режиме Порода, когда частицы рассеивают независимо, полученная функция распределения (точнее, основной пик) лучше описывает



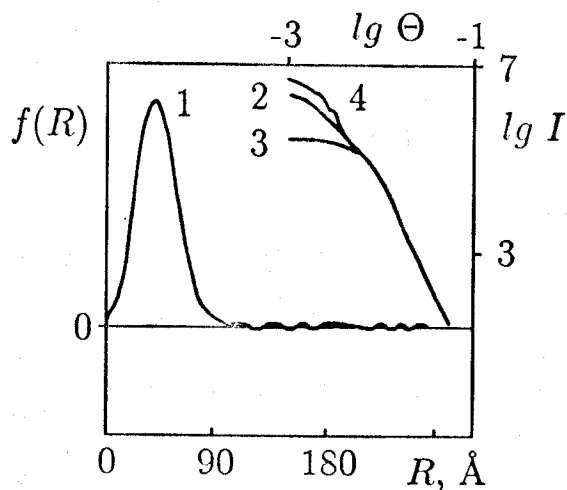


Рис. 6. Восстановленная функция распределения алмазных частиц по размерам  $f(R)$  (кривая 1) и контрольные расчеты  $I(q)$ : из  $f(R)$  – кривая 2, из основного пика  $f(R)$  – кривая 3, из положительной части  $f(R)$  – кривая 4.

эксперимент, чем монодисперсное (и вообще узкое) распределение. Реальная ситуация может быть описана сочетанием обоих подходов. Например, на рис. 7 показан результат рассеяния набором кластеров с  $D = 2$  и разными размерами составляющих частиц, подчиняющихся распределению в основном пике  $f(R)$  ( $R < 120 \text{ \AA}$ ) на рис. 6. Согласие с экспериментом практически полное.

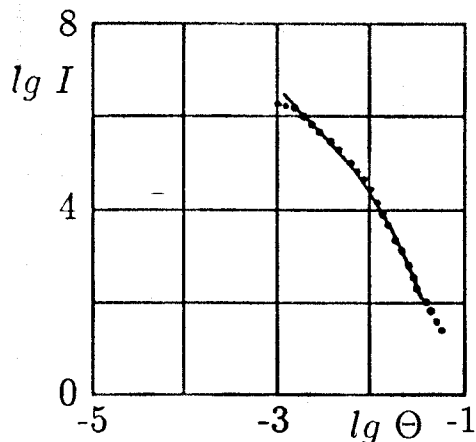


Рис. 7. Интенсивность рентгеновского рассеяния набором фрактальных кластеров. Сплошная линия – расчет, точки – эксперимент.

Результаты эксперимента и теоретические оценки хорошо согласуются с предположением об образовании фрактальных структур еще до разлета продуктов детонации. Укажем на следствие фрактальности: агрегат, имея меньшую среднюю плотность, занимает "лишний" объем. При истинной объемной доле конденсиро-

ванной фазы  $\alpha_0$  "распухание" приведет к величине  $\alpha \sim \alpha_0 R^{3-D} \sim \alpha_0 R$  (при  $D \approx 2$ ). Для  $\alpha_0 \sim 0.1$  и  $R \sim 10$  имеем  $\alpha \sim 1$ , следовательно, кластеры будут соприкасаться (т.е. возможно гелеобразование). При разлете среды в волне разгрузки гель порвется. В сохраненных образцах из первоначальных агрегатов собираются структуры следующих порядков, наблюдаемые микроскопически [7]. Отметим, что на рассмотренные процессы могут накладываться фазовые переходы и изменения реологии среды.

Напомним, что в работе Хейеса [22] электропроводность продуктов детонации ВВ с большим содержанием углерода объяснялась образованием пространственной сетки из графитовых частиц. Фрактальные представления делают такую картину совершенно естественной. Это меняет принятый взгляд на продукты детонации. По крайней мере, до заметного расширения они представляют собой не запыленный газ, а скорее газонасыщенную пористую среду.

Агрегация возможна и в стадии сильного расширения продуктов детонации. После взрыва плотность падает приблизительно в 1000 раз. Разумеется, это резко снижает скорость процесса. Однако время его растет по крайней мере до нескольких миллисекунд.

После разлета длина свободного пробега в газе  $\lambda \sim 10^{-5}$  см значительно превышает стартовый размер углеродных частиц  $2R$ . В стандартных условиях синтеза это – размер агрегата, выросшего в плотной фазе, который порядка 300 Å. Примерно та же величина получена в [18] при высокотемпературном синтезе из жидкой фазы, но это размер компактных частиц.

Для частиц, малых по сравнению с длиной свободного пробега  $\lambda$ , закон сопротивления можно записать в следующем виде ([12]):

$$F \approx 6\pi\eta Ru \cdot \frac{R}{\lambda}.$$

Здесь  $\eta$  – вязкость среды,  $u$  – скорость обтекания. В свободномолекулярном режиме сопротивление меньше, чем по формуле Стокса, и пропорционально площади, а не радиусу. Это приводит к ускорению диффузии и агрегации.

Рассмотрим более подробно случай, когда из исходных частиц образуется агрегат, размерность которого  $D \leq 2$ . Такой агрегат можно считать "полупрозрачным" [11], то есть в нем несущественно взаимное экранирование составляющих частиц и каждая вносит свой вклад в сопротивление. Тогда сила сопротивления, действующая на агрегат,

$$F \approx 6\pi\eta Ru \frac{R}{\lambda} N,$$

где  $N$  – число частиц в агрегате. Коэффициент диффузии для агрегата

$$D = \frac{kTu}{F} \approx \frac{kT}{\eta} \frac{\lambda}{RN}.$$

Скорость реакции между кластерами типов 1 и 2 в единице объема пропорциональна выражению

$$n_1 n_2 (D_1 + D_2) (R_1 + R_2).$$

Процедура, аналогичная выводу Смолуховского, приводит к уравнениям того же вида, как (1):

$$\frac{dn_m}{dt} = K \left( \sum n_j n_{m-j} F_{j,m-i} - 2n_m \sum n_j F_{j,m} \right),$$

с той разницей, что изменяются константа коагуляции  $K$  и геометрический фактор  $F$ :

$$K = \frac{4kT \lambda}{3\eta R}, \quad F_{i,j} = \frac{R_i + R_j}{4R} \left( \frac{1}{i} + \frac{1}{j} \right) = \frac{(i^{1/D} + j^{1/D})(i + j)}{4ij}.$$

Так как  $D > 1$ , для больших кластеров  $F_{i,j} \sim j^{1/D-1}$  уменьшается. Это приводит к изменению закона роста кластеров: вместо линейного для быстрой коагуляции Смолуховского (компактных частиц) получается более медленный степенной:

$$\langle m \rangle \sim (Kn_0 t)^{\frac{D}{2D-1}}.$$

Здесь  $\langle m \rangle$  – среднее число частиц в кластере. Для кластер-кластерной агрегации  $D$  близко к 2, и показатель степени равен 2/3.

Оценим размеры агрегатов. На фоне общего резкого расширения не будем учитывать колебаний пузыря продуктов детонации. Тогда для  $\lambda \sim 10^{-5}$  см,  $R \sim 10^{-6}$  см,  $T \sim 10^3$  К,  $\eta \sim 2 \cdot 10^{-4}$  пз имеем  $K \sim 10^{-8}$  см<sup>3</sup>/с. Начальная (после расширения) плотность исходных частиц  $n_0 \sim 10^{22}/(10^3 \cdot 10^6) = 10^{13}$  см<sup>-3</sup> (здесь  $10^{22}$  – концентрация атомов углерода при взрыве,  $10^3$  – степень расширения,  $\sim 10^6$  атомов содержит исходная частица). В результате  $Kn_0 \sim 10^5$  1/с, и за время 10 мс вырастет агрегат в среднем из 100 частиц, размер которого порядка  $20R \approx 3 \cdot 10^{-5}$  см.

Эта оценка ближе всего относится к высокотемпературным опытам [18]. Действительно, размеры образовавшихся частиц лежат в диапазоне десятых долей мкм. Частицы "пористые", в них просматриваются волокнистые детали, что указывает в пользу описанного механизма. В то же время форма частиц гораздо более "гладкая", а сами они визуально плотнее, чем можно ожидать от фрактального агрегата. Отметим, что авторы [18] считают, что субмикронные жидкие частицы образуются в зоне высоких давлений, а пористая структура – результат кристаллизации из жидкой фазы, из-за различия плотностей или выделения растворенных газов.

Вместе с тем не исключено, что такие свойства агрегаты могут приобретать при "обработке" в ударных волнах, циркулирующих в камере после взрыва. Для описанного эксперимента период циркуляции волн как раз составляет несколько миллисекунд. Можно ожидать нагрева, уплотнения, а также разрушения слишком крупных (по сравнению с длиной свободного пробега в газе) агрегатов.

Подобные процессы возможны и при синтезе из твердой фазы. В [7] продемонстрированы конгломераты также субмикронных размеров. Разница в том, что частицы, получающиеся в условиях стабильности твердой фазы, имеют еще один, более мелкий, этаж структуры  $\sim 30 \text{ \AA}$ .

Процессы в стадии расширения вообще представляют большой интерес, но пока им не уделялось должного внимания.

### 3. Динамика коагуляции малых частиц.

Как уже указывалось, в детонационном фронте химическая реакция приводит к выделению атомов (или малых групп) углерода. Эти фрагменты коагулируют при встрече. Поэтому взаимодействие малых частиц представляет большой интерес. Ниже рассмотрена экзотермическая коагуляция таких углеродных частиц в детонационной волне. Вычисления демонстрируют слияние малых частиц в продуктах детонации при сравнительно небольших температурах. Оцениваются различные эффекты, сопровождающие рост частиц.

В типичной ситуации продукты реакции находятся в области стабильности алмаза. Давление в среде значительно выше, чем на линии графитизации, а температура примерно на 1000 К меньше температуры плавления. Коагуляция с образованием компактных частиц в этих условиях возможна только в том случае, если свойства малых частиц отличаются от "монокристаллических". Условно можно говорить, например, о снижении температуры плавления из-за того, что велика доля поверхностных атомов. Такое снижение на сотни градусов отмечено экспериментально для ряда веществ [15, 23].

Кроме того, процесс объединения малых частиц – экзотермический [24]. Для грубой оценки рассмотрим куб из  $N$  частиц, содержащий  $N^{2/3}$  атомов на каждой грани. При соединении двух таких кластеров выделяется  $\epsilon N^{2/3}$  энергии, где  $\epsilon$  – энергия связи ( $\approx 2$  эВ для углерода). При высокой температуре теплоемкость порядка  $3k$  на атом, так что нагрев кластера  $\Delta T \sim \epsilon N^{2/3} / (3k \cdot 2N) \approx 4000 \cdot N^{-1/3}$  К. При  $N = 1000$  получаем 400 К, то есть близко к температуре, недостающей для плавления углерода. Для сферических частиц после соединения опять в сферу нагрев практически такой же. Более крупные частицы нагреются сравнительно меньше и полного слияния не произойдет.

Этот примитивный расчет не учитывает динамику соединения. При малом числе атомов из-за статистических флуктуаций имеется заметная вероятность, что группа атомов вблизи области контакта между частицами приобретет избыточную энергию. Время существования этой флуктуации может оказаться достаточным для локальной перестройки решетки, перескока атомов с поверхности одной частицы на поверхность другой и установления большей площади их соединения. Другими словами, вначале может "расплавляться" поверхность и тогда условия слипания будут более благоприятными.

Взаимодействие кластеров рассчитывалось методом молекулярной динамики. Использовалась стандартная двумерная модель Леннарда – Джонса. Парный потенциал взаимодействия атомов

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{b}{r} \right)^{12} - \left( \frac{b}{r} \right)^6 \right]$$

использовался для  $r < 2.5b$ . При  $r > 2.5b$  взаимодействие обрезалось. Значения констант:  $\epsilon = 2$  эВ,  $b = 1.5$  Å.

Расчеты проводились по алгоритму Верле (в скоростной форме):

$$\vec{r}_i^{n+1} = \vec{r}_i^n + \vec{v}_i^n \tau + \frac{\vec{a}_i^n \tau^2}{2};$$

$$\vec{v}_i^{n+1} = \vec{v}_i^n + \frac{\vec{a}_i^n + \vec{a}_i^{n+1}}{2} \tau,$$

где  $\tau$  – шаг по времени,  $\vec{r}_i^n$  – координата  $i$ -го атома на  $n$ -ом шаге,  $\vec{v}_i^n$  – скорость и  $\vec{a}_i^n$  – ускорение. Метод позволяет использовать переменный шаг по времени и имеет второй порядок аппроксимации.

Первоначально кластеры находились на расстоянии действия межатомных сил и покоились, так как тепловые скорости их броуновского движения малы ( $\sim 1/N$  часть полной энергии). Система из двух кластеров считалась изолированной, т.е. не взаимодействующей с окружающей средой ( $N = \text{const}$ ;  $E = \text{const}$ ).

Двумерные расчеты показали, что, если начальные температуры частиц малы, то при их соединении средняя температура поднимается из-за экзотермичности, но коагуляции нет (кластеры сохраняют свою форму). Однако в достаточно широком диапазоне температур, несколько меньших температуры плавления, частицы полностью сливаются и образуют (двумерный) сфероид. Картина напоминает эффект "смачивания".

На рис. 8 приведены последовательные "кадры" взаимодействия двух малых частиц (7 и 19 атомов) правильной "кристаллической" формы. Начальная температура частиц составляла 0.13ε и 0.17ε (недалеко от 3000 К). Видно постепенное растекание меньшей частицы вплоть до монослоя по поверхности более крупной. За время порядка 2 пс произошла полная коагуляция с образованием частицы, форма поверхности которой близка к двумерной сфере. Средняя температура при этом повышается примерно на 2000°. В случае отклонения числа атомов от магического, т.е. наличия на поверхности вакансий или лишних атомов, процесс коагуляции облегчается.

Атомы, находящиеся на поверхности кластера, имеют меньше связей с другими: 3 ÷ 4 вместо 6 (в плоской постановке). Для их миграции вдоль поверхности в процессе слияния требуются относительно небольшие флуктуации кинетической энергии. В этом смысле поверхностные атомы могут находиться в "квазирасплавленном" состоянии, в то время как внутри частицы структура кристаллическая.

Как показано в разделе 1 данной главы, в процессе выделения углерода крупные частицы растут за счет потока на их поверхность мелких. Поэтому основной интерес представляет взаимодействие частиц, одна из которых достаточно крупная.

На рис. 9 показано взаимодействие малой (19 атомов) и "большой" частицы, которая моделируется "стенкой" из трех слоев, самый правый из которых фиксирован. Видно "растекание" малой частицы по поверхности большой. Средняя температура при этом повышается более чем на 1000 К. Заметим, что при средней температуре продуктов детонации, меньшей температуры плавления, время коагуляции сильно растет с ростом размера кластера из-за определяющей роли редких флуктуаций в

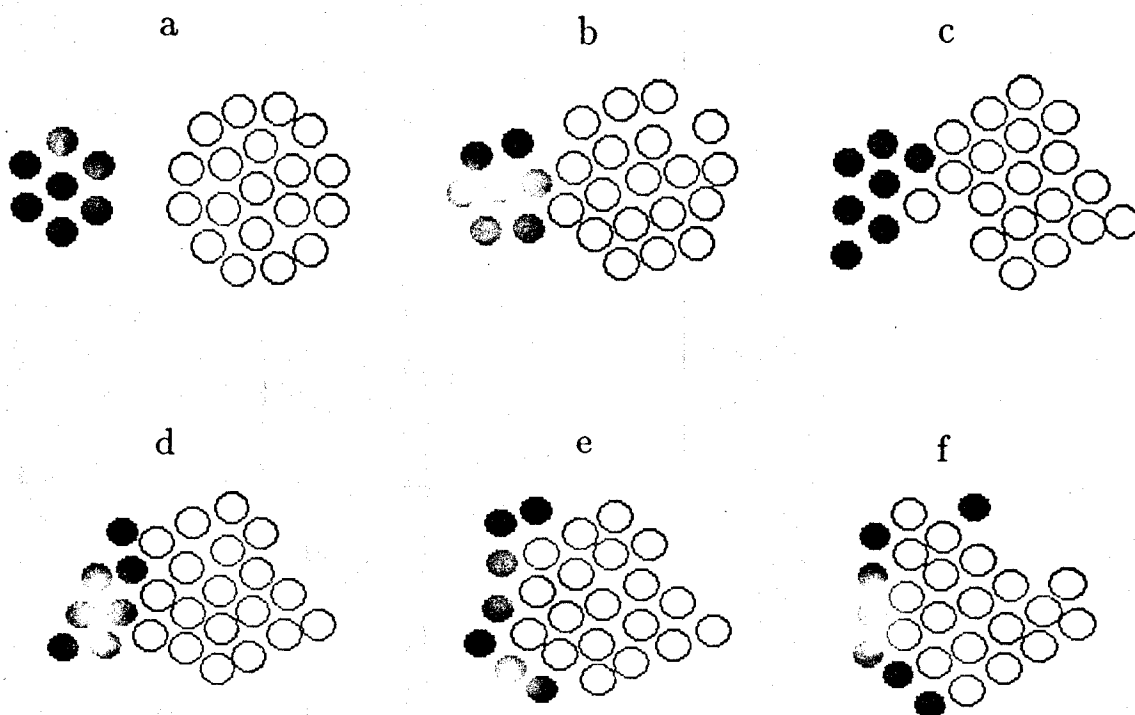


Рис. 8. Взаимодействие двух относительно малых частиц (7 и 19 атомов).  
 Время после начала взаимодействия  $t$ , пс: а - 0; б - 0.5; с - 1.1; д - 1.5;  
 е - 2.0; ф - 2.9.

эффекте "смачивания". Можно говорить о резкой зависимости кинетики коагуляции от размера частиц (даже без учета экзотермичности). По мере роста частиц до некоторого размера коагуляция затормозится и будут расти агрегаты (см. раздел 2). Согласно [25], двумерные правильные кластеры при  $N \sim 100$  слипаются с сохранением формы. В трехмерном случае это соответствует  $\sim 1000$  атомов, что согласуется с изложенными выше оценками.

Основная проблема для молекулярно-динамических расчетов - модельный характер взаимодействия. В любом случае результаты будут в основном качественными. С этой оговоркой расчеты демонстрируют эффект "квазиплавления", приводящий к слиянию частиц при невысоких температурах.

Из-за теплообмена со средой температура сливающихся частиц понизится. Это затрудняет коагуляцию. Однако при этом возможны флуктуации энергии частицы ( $\delta E \sim 1/\sqrt{N}$ ). В результате флуктуаций частица способна дрейфовать между твердым и жидким состояниями [23]. Область сосуществования фаз (квазиплавление) уменьшается с ростом размера частицы. Можно сказать, что время жизни большой частицы в жидком состоянии мало. Эти эффекты пока не моделировались.

При соударениях частиц возникают локальные повышения давления. Рассмотрим кластер, притягивающийся к плоской поверхности. Если заметная часть энергетического эффекта  $\epsilon N^{2/3}$  используется на ускорение кластера, то он наберет скорость

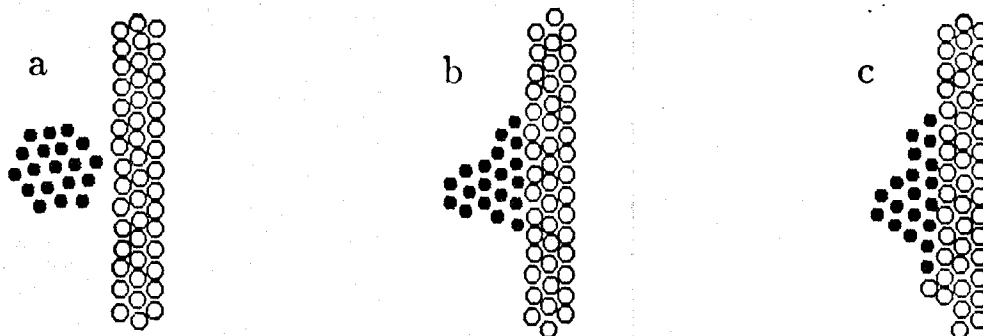


Рис. 9. Моделирование взаимодействия малой (19 атомов) и "большой" частицы (стенка). Время  $t$ , пс: а - 1.5; б - 6.1; с - 7.7 .

$u \sim \sqrt{2\varepsilon/mN^{1/3}} \sim 5/N^{1/6}$  км/с. При температурах  $T \sim 4000$  К его тепловая скорость  $v \sim 3/N^{1/2}$  км/с, что гораздо меньше даже для частицы из десятка атомов. При  $N = 1000$  уже можно пользоваться макроскопическими характеристиками, такими как скорость звука  $c$ , и оценить амплитуду давления как  $\Delta P = \rho c u / 2 \sim 300$  кбар. При остановке кинетическая энергия переходит сначала в энергию сжатия, а затем термализуется. Реально начинает притягиваться ближайший к стенке слой, затем разгоняются следующие. Поэтому появляются и отрицательные перепады давления примерно того же масштаба. Растягивающие и сдвиговые напряжения возникают также из-за волн разгрузки.

Молекулярная динамика позволяет смоделировать такие явления. В процессе взаимодействия двух частиц рассчитывались среднее по сечению напряжение  $\langle \sigma_{xx} \rangle$  и давление внутри частицы  $P = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2$ . Для расчетов  $\langle \sigma_{xx} \rangle$  посередине каждой частицы выделялась поверхность, перпендикулярная прямой, соединяющей центры частиц, и суммировались нормальные составляющие всех сил взаимодействия атомов, находящихся по разные ее стороны, а также поток импульса за счет пересечения атомами этой поверхности. Для расчетов давления в качестве поверхности выбиралась окружность с центром в центре масс частицы и радиусом, равным среднему расстоянию атомов от центра масс. Полученные результаты усреднялись за 500–750 шагов по времени, что соответствует 2–3 периодам колебаний в потенциале Леннарда – Джонса.

На рис. 10 показаны усредненные напряжения при соударениях одинаковых частиц, содержащих по 61 атому. На полученных графиках видны первоначальная волна разрежения, волна сжатия после соударения частиц, отраженная от задней поверхности волна разрежения, и т.д. На графиках давления на эту картину наложена постоянная составляющая – лапласовское давление. (Поскольку  $\langle \sigma_{xx} \rangle$  усреднялась по всему сечению частицы, повышенное давление в центральной части компенсировано для этого графика натяжением поверхностной "пленки"). Можно отметить хорошее совпадение с приведенными выше оценками.

Таким образом, частицы при взаимодействии подвергаются знакопеременным

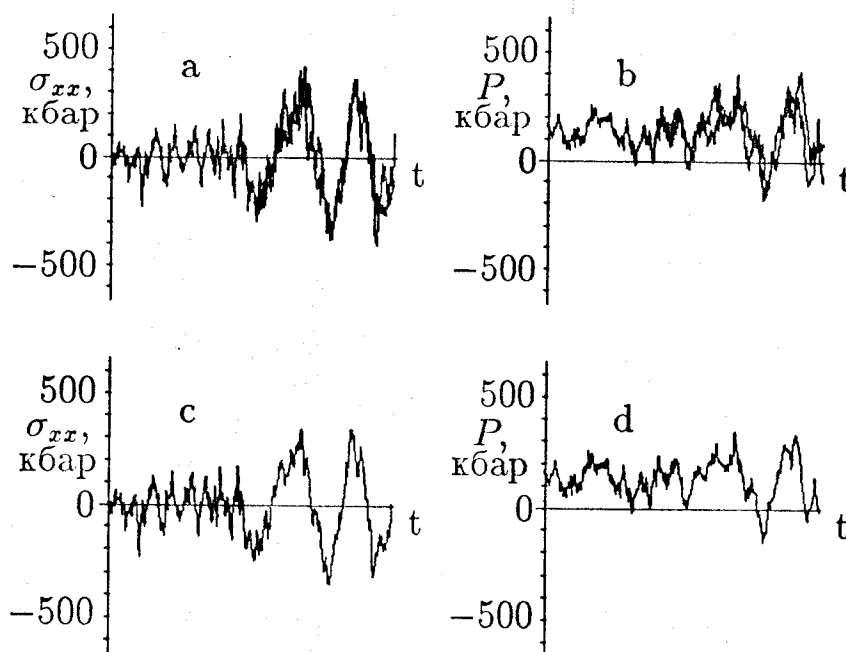


Рис. 10. Графики а и с – напряжения ( $\sigma_{xx}$ ) ; б и д – давления в центральной области частиц. На а и б наложены графики напряжений в левой и правой частицах. На с и д – усредненные по обеим частицам кривые.

нагрузкам. Этот эффект может существенно влиять на фазовые переходы. Возможно, он объясняет наблюдаемую в экспериментах необходимость значительного запаса по давлению для заметного выхода алмаза. К сожалению, в рамках модели Леннарда – Джонса нет возможности представлять различные формы кристаллической структуры.

Из других факторов, которые могут влиять на взаимодействие частиц, следует упомянуть влияние примесей. На стадии разлета продуктов взрыва существенно взаимодействие со средой, когда возникают существенные перегревы среды и частиц [26].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов А.П., Куперштох А.Л., Коломийчук В.Н. Образование фрактальных структур при взрыве // Письма в ЖТФ. – 1990. – 16, N 3. – С. 42.
2. Ершов А.П., Куперштох А.Л. Образование фрактальных структур при взрыве // ФГВ. – 1991. – 27, N 2. – С. 111.
3. Ершов А.П., Куперштох А.Л. Экзотермическая коагуляция малых кластеров во фронте детонационной волны // Письма в ЖТФ. – 1993. – 19, N 3. – С. 77.



4. Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М. Получение алмазов из взрывчатых веществ // Докл АН СССР. – 1988. – 302, N 3. – С. 611.
5. Greiner N.Roy, Phillips D.S., Johnson J.D., Volk F. Diamonds in detonation soot // Nature. – 1988. – 333, N 5916. – P. 440.
6. Волков К.В., Даниленко В.В., Елин В.И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // ФГВ. – 1990. – 26, N 3. – С. 123.
7. Ставер А.М., Губарева Н.В., Лямкин А.И. и др. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва // ФГВ. – 1984. – 20, N 5. – С. 100.
8. Титов В.М., Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // ФГВ. – 1989. – 25, N 3. – С. 117.
9. Выскубенко Б.А., Даниленко В.В., Лин Э.Э. и др. Влияние масштабных факторов на размеры и выход алмазов при детонационном синтезе // ФГВ. – 1992. – 28, N 2. – С. 108.
10. Smoluchowski M.v. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Losungen // Z. Phys. Chemie. – 1917. – 92. – P. 129.
11. Смирнов Б.М. Фрактальные кластеры // УФН. – 1986. – 149, вып. 2. – С. 177.
12. Friedlander S.K. Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of aerosol behavior // N.Y.: Wiley, 1977.
13. Shaw M.S., Johnson J.D. Carbon clustering in detonations // Journ. Appl. Phys. – 1987. – 62, N 5. – P. 2080.
14. Ершов А.П. Ионизация при детонации конденсированных ВВ // ФГВ. – 1975. – 11, N 6. – С. 938.
15. Buffat Ph, Borel J-P. Size effect on the melting temperature of gold particles // Phys. Rev. A. – 1976. – 13, N 6. – P. 2287.
16. Klett J.D. A Class of Solutions to the Steady-State, Source-Enhanced, Kinetic Coagulation Equation // J. of the Atmosph. Sci. – 1975. – 32, N 2. – P. 380.
17. Mocros L.F., Quon J.E., Hjelmfelt A.T., Jr. Coagulation of a Continuously Reinforced Aerosol // J. Coll. Interface Sci. – 1967. – 23, N 1. – P. 90.
18. Мальков И.Ю., Филатов Л.И., Титов В.М. и др. Образование алмаза из жидкой фазы углерода // ФГВ. – 1993. – 29, N 4. – С. 131.

19. Jullien R. Fractal aggregates // *Comm. Cond. Mat. Phys.* – 1987. – 13, N 4. – P. 117.
20. Сакович Г.В., Губаревич В.Д., Бадаев Ф.З. и др. Агрегация алмазов, полученных из взрывчатых веществ // *Докл. АН СССР.* – 1990. – 310, N 2. – С. 402.
21. Преображенский Н.Г., Пикалов В.В. Неустойчивые задачи диагностики плазмы. Новосибирск: Наука, 1982. – 237 с.
22. Hayes W. On the electrical conductivity in detonation products // 4-th Sympos. (Intern.) on detonation, White Oak, 1965: Proc. – Wash., 1967. – P. 595.
23. Нагаев Э.Л. Малые металлические частицы // *УФН.* – 1992. – 162, N 9. – С. 49.
24. Смирнов Б.М. Энергетические процессы в макроскопических фрактальных структурах // *УФН.* – 1991. – 161, N 6. – С. 171.
25. Казакова И.В., Анисичкин В.Ф., Гадияк Г.В. Молекулярно-динамическое моделирование процессов столкновения двумерных кластеров. – Новосибирск, 1992. – 37 с. – (Препр./РАН, Сиб. отд.-ние, Ин-т теоретической и прикладной механики; N 15 – 92).
26. Ершов А.П., Куперштох А.Л. О температуре продуктов детонации при взрыве в камере // *ФГВ.* – 1986. – 22, N 3. – С. 118.

## О СМЕШЕНИИ ПРОДУКТОВ ДЕТОНАЦИИ СМЕСЕВЫХ ВВ В ЗОНЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

При синтезе УДА обычно используются литые или прессованные заряды ВВ, состоящие из смесевых составов TNT/RDX или TNT/HMX. Поэтому исследование микроструктуры детонационного превращения в таких многокомпонентных смесях имеет принципиальное значение. Возможность прямого наблюдения такого превращения в микрообъемах ВВ, из которых состоит смесь, крайне ограничена. Такие работы появляются только в последнее время (напр., [1-3]). Поэтому особенно важен анализ результатов экспериментов, поставленных в различных условиях.

Общая интенсивность обменных процессов между компонентами зависит от размера частиц, составляющих смесь. В случае литых зарядов это размер нерастворимых в TNT зерен RDX или HMX, который определяет масштаб структуры. Обычно используемые в ИГиЛ литые заряды имеют размер зерна в пределах  $50 \div 150$  мкм, хотя в случае HMX иногда использовался порошок со средним размером до 500 мкм (0,5 мм). Очевидно, что влияние обменных процессов, в т.ч. смешения, возрастает с уменьшением размера зерна.

Смешение продуктов детонации может происходить на основе двух механизмов: диффузионного или гидродинамического. В первом ход процесса определяет диффузия отдельных молекул или их групп (кластеров) из объема одной компоненты в соседний. Второй связан с переносом малых, но макроскопических количеств вещества вследствие возникающих течений и их возможных неустойчивостей. В соответствии со сказанным нас интересует возможность смешения за время, характерное для химических реакций во фронте волны, и для объемов, определяемых начальными размерами зерен.

В отечественной научной литературе первым поставил вопрос о механизмах смешения за фронтом детонационной волны, очевидно, Ю.Б.Харитон в связи с изучением природы критического диаметра заряда ВВ [4]. Им, в частности, была показана невозможность объяснения этого явления на молекулярно-диффузионном уровне.

Широкую известность получила работа R.McGuir, D.Ornellas, I.Akst [5], в которой на примере аматолы (смесь TNT с нитратом аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) были показаны возможности изотопного метода для исследования процесса смешения при детонации двухкомпонентных ВВ. Авторы [5] получили оценку толщины слоя перемешивания в 0,6 мкм при среднем размере частиц нитрата 8 мкм. В работе исследовалась смесь с 20 % содержанием TNT. На основе результатов авторы предположили диффузионный механизм смешения в данном неидеальном смесевом составе.

Ниже мы рассмотрим более детально возможные механизмы смешения.

### Молекулярная диффузия.

В зоне ударного сжатия, а также начальной и средней стадиях химической реакции в детонационной волне, плотность вещества  $\rho$  примерно в 1,5 раза больше начальной плотности  $\rho_0$ . Для малопористых ВВ (прессованных, литых, жидких) молекулы и их фрагменты оказываются при этом ближе друг к другу, чем в обычном

конденсированном веществе. Даже при кинетической энергии выше активационных барьеров атомы должны менять направление движения на пути  $l$  одного-двух средних расстояний между ними. Поэтому оценка коэффициента диффузии

$$D \simeq \frac{1}{3} \cdot \bar{v}l$$

может рассматриваться в плотной среде как верхняя граница. Принимая для атомов С, О, N значения  $\bar{v} \simeq 10^5$  см/с,  $l \simeq 10^{-7}$  см при  $t \simeq 10^3$  К, имеем

$$D \lesssim 3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Поскольку характерное время в детонационной волне  $\tau_c < 3 \cdot 10^{-7}$  с, глубина существенного взаимного перемешивания вещества по этому механизму

$$\Delta x \simeq 2\sqrt{D\tau_c} < 6 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 0,6 \text{ мкм}. \quad (1)$$

Порядок величины оценки (1) тот же, что и в [5], где она соответствовала примерно 12 % -му перемешиванию по массе.

Оценка величины  $\Delta x$  сохранится, если рассматривать и диффузионное движение фрагментов из молекул (кластеры). Связь коэффициента диффузии  $D$  с вязкостью среды  $\eta$  можно принять приближенно как  $D \simeq KT/3\pi\eta\alpha$ , где  $\alpha$  — размер кластера. Величину  $\eta$  можно оценить из соотношений механики необратимых процессов, как это сделано в [6] и независимо в [7]. Тогда, следуя (1), при  $\alpha \simeq 1$  нм получим  $\Delta x \lesssim 0,5$  мкм.

Таким образом, диффузионный механизм может играть заметную роль только при малых размерах зерен ВВ порядка единиц микрон.

#### Гидродинамические механизмы.

Рассмотрим типичную ситуацию детонации заряда TNT/RDX, используемого для получения УДА. Литой заряд состоит из неплотно упакованных зерен RDX со средним размером  $\delta$  и заполняющего промежутки между ними TNT. В прессованном заряде зерна могут быть раздроблены при пластической деформации, но определяют характерный размер  $\delta$  компонент. Их объемные и массовые концентрации близки, находясь в интервале  $0,2 \div 0,8$ . Собственная кристаллическая плотность компонент смеси

$$\text{RDX} - \rho_0 = 1,84 \text{ г/см}^3; \quad \text{TNT} - \rho_0 = 1,66 \text{ г/см}^3.$$

Для смеси 50/50 TNT/RDX:  $\rho_0 = 1,65 \div 1,68 \text{ г/см}^3$ . Дефицит плотности объясняется дефектностью структуры и наличием микропор.

Ширина ударного скачка при детонации такой смеси заведомо много меньше размера  $\delta$ , поэтому имеет смысл определить параметры за ударной волной отдельно во фрагментах каждого вещества по данным их индивидуальных ударных адиабат (поры пока не рассматриваем). Фрагменты разных веществ приобретают в ударной волне разные скорости из-за различия плотностей и ударных сжимаемостей.

Это может вызвать деформацию границ, развитие на них гидродинамических неустойчивостей, вихреобразование и генерацию турбулентности. Эти явления могут интенсифицировать перемешивание.

Разность скоростей фрагментов  $\Delta u_p$  проще всего оценить, полагая, что они ускоряются во фронте одинаковым давлением за одно и то же время. Тогда

$$\Delta u_p = u_p \cdot \Delta \rho_i / \rho_0,$$

где  $u_p$  — средняя массовая скорость,  $\Delta \rho_i$  — разница в начальной плотности компонент. Для смеси TNT/RDX 50/50 имеем:  $u_s = 7,6 \cdot 10^3$  м/с,  $\rho_0 = 1,66$  г/см<sup>3</sup>,  $\Delta \rho_i = 0,18$  г/см<sup>3</sup>,  $u_p \simeq 2,8 \cdot 10^3$  м/с. Тогда

$$\Delta u_p \simeq 3 \cdot 10^4 \text{ см/с.} \quad (2)$$

Такой же результат получим, если использовать для расчета ударной волны обобщенную ударную адиабату, предложенную И.М. Воскобойниковым с соавторами в [8]:

$$u_s = c_0 + 2u_p - 0,1u_p^2/c_0, \text{ где}$$

$$c_0 = \begin{cases} 2.64 \\ 2.2 \end{cases} \quad \rho_0 = \begin{cases} 1.8 & \text{RDX} \\ 1.6 & \text{TNT} \end{cases}$$

(скорости в км/с, плотности — в г/см<sup>3</sup>). При  $p_s = 36,5$  ГПа это дает

$$u_p = \begin{cases} 2.65 \\ 2.96 \end{cases} \quad u_s = \begin{cases} 7.67 \\ 7.72 \end{cases} \quad \rho_s/\rho_0 = \begin{cases} 1.53 & \text{RDX} \\ 1.62 & \text{TNT} \end{cases}$$

Однако, к сожалению, достоверных адиабат для детонационных волновых скоростей мы не знаем, и данные разных авторов, экстраполированные в эту область, существенно расходятся. В частности, адиабаты вида  $u_s = a + bu_p$  [9] при одинаковых  $p_s$  дают очень близкие значения  $u_p$  для обоих веществ, т.е. практически совпадают. Заметим, что в [9] параметры адиабаты для RDX определялись в области более низких скоростей  $u_s = 4,2 \div 5,45$  км/с.

Конечно, поле скоростей в гетерогенной среде <sup>не</sup>будет однородным вдоль фронта даже в случае полного совпадения адиабат в координатах  $(p, u_p)$ , т.к. из-за различия волновых скоростей в разных частицах фронт не может оставаться плоским. Возникнут хаотические колебания его поверхности с основной частотой  $u_s/\delta$ . Оценить возможность раскочки таких колебаний и степень неоднородности возникающего поля скоростей без специального анализа трудно.

Не являются также достаточными оценки  $\Delta u_p$  при одинаковых значениях  $p_s$  на ударных адиабатах, даже если они точны. Давление фронта обязательно будет пульсировать при несовпадающих адиабатах вследствие перехода ударного фронта через границу между зернами. Расчеты по [8] дают пульсации давлений  $\Delta p \simeq 3$  ГПа, и соответствующие пульсации массовых скоростей  $\Delta u_p \simeq 0,15$  км/с.

Приведенные данные показывают, что можно ожидать пульсаций скорости до сотен метров в секунду. Поэтому в дальнейшем будем считать значение скорости,

приведенное в (2), максимальным. Из нее сразу вытекает ограничение снизу на время перемешивания

$$\tau_{mix} > \delta / \Delta u_p,$$

т.е. центры масс соседних зерен не могут сближаться (что необходимо для смешения) со скоростью, большей  $\Delta u_p$ . Исходя из условия

$$\Delta x_c / \delta \gtrsim 10$$

( $\Delta x_c$  — ширина зоны химической реакции), выберем размер частиц  $\delta \simeq 30$  мкм. Тогда

$$\tau_{mix} > 10^{-7} \text{ с.} \quad (3)$$

Фактическое время гидродинамического перемешивания, если оно произойдет, должно быть минимум в 2–3 раза больше. Это основывается на экспериментальных данных по разрушению жидких капель и струй в воздухе за ударной волной [10–12].

Относительно общего центра масс частицы движутся со скоростью  $\sim \Delta u_p / 2$ . Начальная кинетическая энергия их пульсационного движения в единице массы

$$K_0 = \frac{1}{8} (\Delta u_p)^2 \lesssim 10^4 \text{ Дж/кг.}$$

Эта энергия будет диссипировать. Число Рейнольдса относительного движения основного масштаба

$$Re = \Delta u_p \cdot \delta \cdot \rho_s / \eta.$$

В дальнейших оценках мы принимаем  $\eta \simeq 10^{-3}$  Па·с, полагая, что состояние среды в процессе ударного сжатия пересекает кривую плавления. По давлению это состояние выше критической точки фазового равновесия жидкость—газ. Выбранная величина  $\eta$  на 1–2 порядка больше вязкости большинства сжиженных газов, экстраполированной к температуре  $T \simeq 10^3$  К при обычном давлении. Это увеличение предполагает учет влияния высокого давления, хотя достоверных оценок такого влияния мы не нашли. Данная величина соответствует также максимальным оценкам с позиций газокинетического подхода. Заметим, что она соответствует и оценке, принятой в [4], но меньше оценки, данной в [6]. При выбранном значении  $\eta$

$$Re \simeq 10^4 \div 10^5,$$

т.е. возможно развитие турбулентности.

Пока мы учли не всю пульсационную кинетическую энергию. Существенная часть ее может генерироваться фронтом ударной волны вблизи пор в виде пульсаций значительно бóльшей скорости, но в меньшем масштабе. В единице массы вещества при сжатии пор давлением совершается работа  $\psi \cdot p_s / \rho_0$ , где  $\psi$  — объемная доля пор. Бóльшая часть ее превращается в тепло при торможении, но некоторая доля  $\zeta$ , зависящая от формы поры, идет в кинетическую энергию кумулятивной струи  $K'$ . Полагая  $\zeta = 0,2$  (это оценка по порядку величины) при  $\psi = 0,02$ , получим

$$K' \simeq \zeta \psi \frac{p_s}{\rho_0} \simeq 4 \cdot 10^4 \text{ Дж/кг,}$$

т.е. наличие пор увеличивает пульсационную энергию в несколько раз. Непрерывное распределение пор по размерам приводит к появлению за фронтом ударной волны поля скоростей с пульсациями разных масштабов и интенсивной начальной диссипацией, которое за время порядка  $t_1 \simeq \delta/\Delta u_p$  должно породить турбулентность, близкую к изотропной. Поэтому скорость диссипации энергии оценим по законам изотропной турбулентности [13]:

$$\varepsilon \simeq \frac{(\Delta u_i)^3}{\delta},$$

где  $\Delta u_1 = \sqrt{K_1}$  — пульсационная скорость основного масштаба  $\delta$  к моменту  $t_1$ . Тогда характерное время рассеяния турбулентной энергии

$$\tau_t = K_1/\varepsilon \simeq \delta/\Delta u_1.$$

Мы приняли здесь  $K_1 \simeq K_0 + 0,5K'$ , полагая, что половина энергии  $K'$  диссипирует за время развития турбулентности  $t_1$ . Очевидно, что ввиду наличия начальных пульсаций, генерирующих турбулентность за счет струеобразования, оценка  $\Delta u_1 \simeq 2 \cdot 10^4$  см/с сохранится, даже если полученная ранее величина  $\Delta u_p$  завышена.

Заметим, что в литых зарядах преобладающий размер крупных пор можно оценить как  $\psi^{0,33} \cdot \delta \simeq 0,3\delta$  при  $\psi = 0,02$ , т.е. масштаб струйного движения сравним с размером частиц. Время  $(t_1 + \tau_t)$  можно считать временем гидродинамического перемешивания в рассматриваемой малопористой среде. Тогда

$$\tau_{mix} \simeq t_1 + \tau_t \simeq 3\delta/\Delta u_1. \quad (4)$$

Для  $\delta = 30$  мкм получаем  $\tau_{mix} \simeq 0,5$  мкс. При этом на начальном этапе за время  $t_1$  перемешивание осуществляется в основном струями, возникшими при обжатии пор, и вызванном ими инерционным течением с образованием вихрей. Поэтому грубо можно считать, что перемешивание компонент смеси осуществляется равномерно по времени в течение промежутка  $\tau_{mix}$ . Отметим, что если реальный коэффициент вязкости за ударным фронтом окажется больше принятого выше хотя бы на 2 порядка, развитие турбулентности будет заведомо исключено [14].

Косвенную информацию о влиянии пористости и размеров частиц на перемешивание компонент гетерогенных ВВ за ударной волной дают исследования их детонационных свойств. Систематическое исследование критических параметров детонации — критического диаметра и соответствующей критической скорости — проводились Л.Н.Акимовой, Л.Н.Стесиком [15–17] для смесей перхлората аммония (АР) с невзрывчатыми горючими веществами, а также с ВВ, имеющими недостаток кислорода.

Смесь TNT/АР 32/68 из частиц размером  $\delta = 57$  мкм при  $\rho_0 = 1,81$  г/см<sup>3</sup> имеет критический диаметр детонации  $d_c = 8,5 \pm 0,5$  мм и критическую скорость  $D_c = 5370$  м/с. Пористость при этом не более 2 %, т.к. кристаллическая плотность АР равна 1,95 г/см<sup>3</sup>. Замена АР на КСl дает  $d_c = 25$  мм. Чистый АР при

$\rho_0 = 1,6 \text{ г/см}^3$  имеет  $d_c > 70 \text{ мм}$ . Здесь мы несомненно имеем случай частичного перемешивания в зоне реакции, очевидно, по турбулентному механизму. С увеличением пористости перемешивание проявляется сильнее, например, величина  $d_c$  для этой смеси при  $\rho_0 = 1,1 \text{ г/см}^3$  имеет четкий минимум при содержании AP около 60 %. В то же время хорошо известное понижение детонационной способности смесевых ВВ на основе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при увеличении плотности выше  $1,3 \text{ г/см}^3$  свидетельствует об уменьшении степени перемешивания при уменьшении пористости (наряду с уменьшением числа "горячих точек").

Таким образом, роль гидродинамических механизмов перемешивания представляется весьма существенной в процессе детонации гетерогенных ВВ. Однако характерные времена такого перемешивания не могут быть меньше приведенных выше оценок. Отметим также, что в отличие от приведенных экспериментальных данных при синтезе УДА обе компоненты — мощные взрывчатые вещества.

#### Результаты экспериментов.

Сотрудниками Института гидродинамики были поставлены два эксперимента с целью определения смещения компонент при синтезе УДА из смесей TNT/RDX, TNT/НМХ. Эксперименты базировались на использовании TNT, в 58 % молекул которого атом  $^{12}\text{C}$  в метильной группе был замещен на атом  $^{13}\text{C}$ . Синтез такого ВВ был осуществлен в лаборатории акад. В.А.Коптюга в Институте органической химии Сибирского отделения.

При анализе результатов предполагается, что изменение массы атома не влияет на его реакционную способность. Заряды изготавливались заливкой. Содержание изотопной метки определялось масс-спектрометрией.

#### Эксперимент N 1.

Общие данные:

Состав: TNT/RDX 40/60.

Размер зерен RDX: 50 мкм.

Масса заряда: 35 г.

Содержание изотопной метки (отношение  $^{13}\text{C}/\text{C}$ ) во всем заряде, включая бустер: 5,4 %.

Отношение  $^{13}\text{C}/\text{C}$  в исходных веществах: TNT: 9,3 %,

RDX: 1,1 % (природное содержание)

TNT/RDX 40/60: 6,0 %.

Отношение  $^{13}\text{C}/\text{C}$  в продуктах детонации:

Весь конденсированный углерод: 5,9 %,

УДА: 6,8 %,

Неалмазные формы углерода: 4,1 %.

Газы CO: 4,2 %,

CO<sub>2</sub>: 4,6 %,

CH<sub>4</sub>: 3,9 %,

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: 6,8 %

Как видно из представленных результатов, частицы УДА содержат в 1,66 раза больше изотопной метки, чем неалмазные формы углерода.



Данные результаты хорошо укладываются в следующую схему. При размере частиц  $\delta = 50$  мкм происходит частичное перемешивание продуктов детонации на границах зерен (как и в проанализированном выше случае с  $\delta = 30$  мкм). Вместе с тем полученные результаты можно объяснить только при условии преимущественного образования УДА из углерода, входящего в состав TNT. Это и естественно, т.к. TNT имеет отрицательный кислородный баланс, а у RDX он близок к нулевому.

Результаты эксперимента опубликованы в [18]. Привести достоверный массовый анализ (аналогично [3]) при таком малом весе заряда не имелось возможности. Тем более — сделать это с полным балансом метки.

#### Эксперимент N 2.

Общие данные:

Состав: TNT/HMX 40/60.

Размер зерен HMX:  $100 \div 140$  мкм.

Масса заряда: 31,14 г.

Содержание изотопной метки во всем заряде 5,03 %.

Отношение  $^{13}\text{C}/\text{C}$  в исходных веществах: TNT: 9,23 %,  
HMX: 1,1 %.

Отношение  $^{13}\text{C}/\text{C}$  в продуктах детонации:

Весь конденсированный углерод:  $5,94 \pm 0,17$  %,

УДА:  $8,05 \pm 0,13$  %,

Неалмазные формы углерода:  $4,2 \pm 0,3$  %.

Газы: CO:  $4,94 \pm 0,55$  %

CO<sub>2</sub>  $3,78 \pm 0,43$  %

Отношение содержания изотопной метки в алмазной и неалмазной формах углерода в данном опыте равно 1,91. Такой рост по сравнению с предыдущим опытом естественен, т.к. в соответствии со сказанным выше увеличение размера частиц будет уменьшать долю продуктов, подвергшихся перемешиванию.

Принимая, что TNT в смеси с HMX дает в виде конденсированного углерода около 18 % своей массы, как и заряд чистого TNT [7], из этих данных легко получить, что HMX должен давать около 4 % в форме конденсированного углерода. Доля УДА тогда составит 10–15 % от этого количества. Содержание алмазной фазы в углероде, возникшем из TNT, составляет около 65 %.

Данные по отношению  $^{13}\text{C}/\text{C}$  в продуктах детонации позволяет предположить равноправие всех атомов углерода в образовании алмазной фазы. Если хотя бы 20% атомов углерода метильной группы не участвуют в образовании УДА, отношение  $^{13}\text{C}/\text{C}$  в УДА составило бы 6,6%, что меньше наблюдаемой величины.

Изложенные результаты показывают, что при детонации мощных смесевых ВВ имеет место иерархия уровней (при достаточно крупном размере частиц): в микромасштабе частицы отдельной компоненты — гомогенный стохастический процесс при разрушении молекул и начале образования продуктов, а в макромасштабе — существенная гетерогенность и слабое смешение продуктов за время реакции.

Эти результаты опубликованы в [19]. В том же номере журнала была опубликована работа исследователей из Бийска, решавших аналогичную задачу на смеси

TNT/RDX с содержанием TNT от 40 до 80 % [20]. В заряд был введен гексоген, содержащий радиоактивный углерод  $^{14}\text{C}$ . Выводы обеих работ идентичны.

Одновременно в совместной работе исследователей из Новосибирска и Бийска было показано, что уменьшение размера зерна в НМХ в смесях TNT/НМХ увеличивает процентный выход УДА [21]. Этот факт был проанализирован в работе [22] с использованием изотопа  $^{14}\text{C}$  по атому углерода бензольного кольца, связанному с метильной группой. Исследования выполнялись на литых зарядах TNT/НМХ 50/50 при размерах частиц 175 и 6,9 мкм. Выводы бийских исследователей подтвердили все ранее полученные результаты и показали, что увеличение выхода УДА происходит за счет более интенсивного перемешивания продуктов на границах зерен при уменьшении их размера и увеличении количества УДА, образующегося из НМХ. Выход УДА из TNT при указанных размерах зерен остался практически неизменным.

Изложенные результаты отражают сегодняшнее состояние отечественных исследований по проблеме смешения продуктов детонации мощных смесевых составов за время химической реакции. Факт образования УДА и использование изотопной методики способствовали конструктивному рассмотрению задач.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. The Micro-Detonics Facility// Energy & Technology Review/ Lawrence Livermore National Laboratory. – 1993. – Jan.-Febr. – p.9.
2. Blaž N.C., Valentini J.J. Real time analysis of PETN detonation products// The 8-th Sympos. (Intern.) on Detonation, - Albuquerque, 1985: Proc. – S.l., s.a. – p.425.
3. Greiner N.R., Blaž N.C. Free-expansion experiments and modelling in detonation: chemistry and hydrodynamics on a laboratory scale//The 9-th Sympos. (Intern.) on Detonation, Portland, 1989: Prepr. of papers. – S.l., s.a. – p.377.
4. Харитон Ю.Б. О детонационной способности взрывчатых веществ // Вопросы теории взрывчатых веществ. – М.: Изд-во АН СССР, 1947. - Кн. 1. – С.51.
5. Макгайр Р., Орнеллас Д., Акст И. Химия детонационных процессов: диффузионные явления в неидеальных взрывчатых веществах // Детонация и взрывчатые вещества. – М.: Мир, 1981. – С.160.
6. Shaw M.S., Johnson J.D. A slow reaction rate in detonations due to carbon clustering // Shock waves in Condensed Matter – 1987. – Amsterdam a.o.: Elsevier, 1988. – P.503.
7. Titov V.M., Anisichkin V.F., Mal'kov I.Yu. Synthesis of ultrafine diamonds in detonation waves// 9-th Sympos. (Intern.) on Detonation, Portland, USA, 1989: Prepr. of papers. – S.al., s.a. – P.175.
8. Афанасенков А.И., Богомолов В.М., Воскобойников И.М. Обобщенные ударные адимбаты конденсированных взрывчатых веществ//Журн. ПМТФ. – 1969. – N 4. – С.137.

9. LLNL Explosive Handbook. Properties of chemical Explosives and Explosive Simulants/ Ed. V.M.Dobratz, March 1981.
10. Гельфанд Б.Е., Губин С.А., Когарко С.М., Комар С.П. Особенности разрушения капли вязкой жидкости в ударных волнах//Инж.-физ. журн. – 1973. – 25, N 3. – С.467.
11. Борисов А.А., Гельфанд Б.Е. и др. О режимах дробления капель и критериях их существования//Инж.-физ. журн. – 1981. – 30, N 1. – С.64.
12. Jacobs J.W. The dynamics of shock accelerated light and heavy gas cylinders // Phys. Fluids A. – 1993. – 5, N 9. – P.2239.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. – М.: Наука, 1899. – 736 с.
14. Fray R.B. Cavity collapse in energetic materials//8-th Sympos. (Intern.) on Detonation, Albuquerque, 1985: Proc. S.I., s.a. – P.385.
15. Акимова Л.Н., Стесик Л.Н., Апин А.Я. К вопросу о детонационной способности перхлоратных взрывчатых веществ//ФГВ. – 1967. – 4, N 3. – С.386.
16. Акимова Л.Н., Стесик Л.Н. Детонационная способность перхлоратных ВВ//ФГВ. – 1980. – 12, N 2. – С.247.
17. Акимова Л.Н. Детонационная способность смесевых ВВ//ФГВ. – 1980. – 16, N 2. – С.143.
18. Анисичкин В.Ф., Дерендяев Б.Г., Коптюг В.А., Мальков И.Ю., Салахутдинов Н.Ф., Титов В.М. Исследование процесса разложения в детонационной волне изотопным методом//ФГВ. – 1988. – 24, N 3. – С.121.
19. Анисичкин В.Ф., Дерендяев Б.Г., Мальков И.Ю., Салахутдинов Н.Ф., Титов В.М. Исследование процесса детонации конденсированных ВВ изотопным методом//Докл. АН СССР. – 1990. – 314, N 4. – С.879.
20. Козырев Н.В., Брыляков П.М., Сен Чен Су, Штейн М.А. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов//Там же. – С.889.
21. Sakovich G.V., Titov V.M., Brylyakov P.M. et al. Sinthesis of diamond clusters by explosion// X Intern. Confer. "High Energy Rate Fabrication", Ljubljana, 1989: Proc. – P.179.
22. Козырев Н.В., Калашникова Г.С., Голубева Е.С., Сен Чен Су, Штейн М.С. Исследование механизма влияния дисперсности октогена на синтез ультрадисперсных алмазов // Детонация: X Симпозиум по горению и взрыву: Тез. докл. – Черно-голова, 1992. – С.120.

## О ПРИРОДЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ИЗЛОМА НА ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИИ ТРОТИЛА ОТ ЕГО НАЧАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ

Проведен анализ распространенных в настоящее время объяснений причин возникновения излома на зависимости скорости детонации ТНТ от его начальной плотности. Выдвинута гипотеза, что определяющим место появления излома может являться термодинамическое состояние ВВ в ударном фронте детонационной волны. В этом случае излом происходит при смене кинетики разложения ВВ.

Большой интерес, как для понимания механизма детонации неидеальных ВВ, так и для синтеза ультрадисперсного алмаза (УДА), имеет изучение природы излома на зависимости скорости детонации ТНТ от его начальной плотности, при  $\rho_0 \sim 1.55 \text{ г/см}^3$ , обнаруженного в 1961 году Уризаром и др. [1].

Мейдер в [2] сделал попытку связать наличие излома в сторону меньших скоростей детонации со сменой механизма конденсации углерода и не идеальным детонационным поведением ТНТ. По-видимому, наибольшее распространение в настоящее время получила интерпретация, предложенная в [3] Першиным, который экспериментально подтвердил наличие излома для ТНТ при  $\rho_0 \sim 1.57 \text{ г/см}^3$  и объяснил его происхождение началом образования ультрадисперсного алмаза (УДА) в зоне химических реакций ТНТ. То, что начало образования УДА происходит при давлении Жуге  $17 \div 18 \text{ ГПа}$ , а не при существенно более низких давлениях, полученных в ранних термодинамических расчетах [4], связывалось с близостью указанной величины к "давлению начала превращения графита в алмаз в ударных волнах" [3]. При этом наличие вторых изломов на аналогичных зависимостях для составов ТГ50/50 и ТГ75/25 объяснено "достижением полноты образования алмаза".

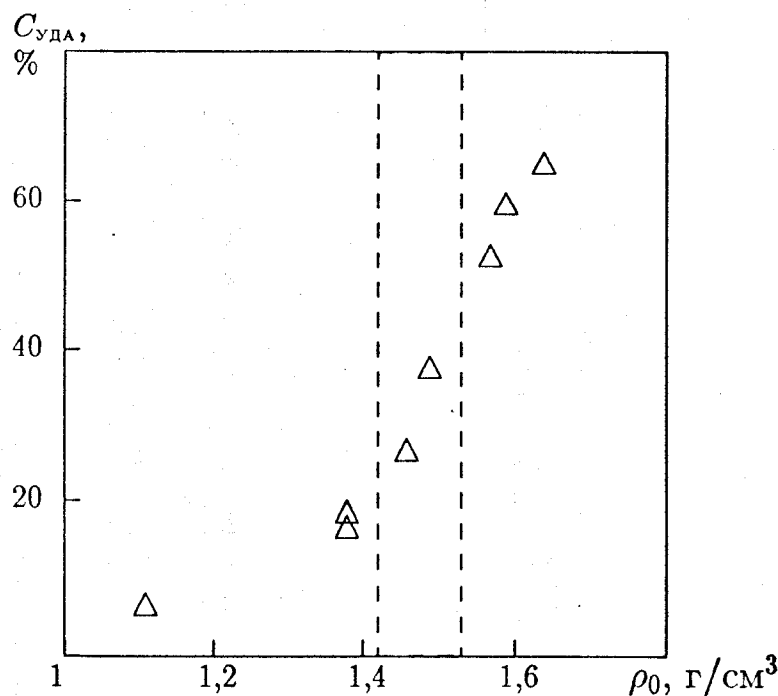
В термодинамических расчетах [5, 6] учтена дисперсность и форма частиц углерода (алмазных и графитных) и показано, что при определенных допущениях для малых частиц углерода линия равновесия алмаз—графит на  $P-T$  фазовой диаграмме углерода сдвигается вверх по оси давлений. Таким образом объясняется, почему образование алмаза (и излом) происходят при более высоких давлениях, чем это следует из фазовой диаграммы углерода без учета дисперсности фаз.

Хотя в расчетах [5—7] продемонстрирована возможность достижения прекрасного совпадения рассчитанных и экспериментально определенных параметров детонации, существуют и другие мнения относительно причин появления изломов на зависимостях  $D(\rho_0)$  вторичных ВВ. Так, в работе [8] на примере гексогена показано влияние исходной физико-механической структуры ВВ на критические условия распространения детонации, что позволило авторам по-новому трактовать зависимость скорости детонации от плотности зарядов различного диаметра.

Остановимся на некоторых трудностях, с которыми приходится сталкиваться при рассмотрении данной проблемы с позиций, изложенных в [3, 6].

Исследования методами структурного анализа и электронной микроскопии высокого разрешения [9] показали, что морфология частиц детонационного углерода, сохраненного во взрывных камерах, существенно отличается от принимаемой

в расчетных моделях. В работе [10] обнаружено, что частицы УДА при нагреве превращаются не в частицы графита, а луковичные структуры. Большое влияние на свойства малых частиц углерода может оказывать состояние их поверхности. Так, в работе [11] получено, что в случае, когда незанятые валентности поверхностных атомов углеродных частиц терминированы атомами водорода, нанометровые частицы алмаза могут быть термодинамически более выгодными (иметь меньшую в сравнении с графитом энтальпию образования) и в области низких давлений.



На рисунке приведена полученная в данной работе зависимость содержания алмаза в выделившемся конденсированном углероде от начальной плотности зарядов из ТГ 50/50. Масса зарядов составляла 90—100 г,  $\varnothing 30$  мм. Перед подрывом заряды помещались в массивные оболочки из льда. Подробно способ приготовления заряда и методика эксперимента описаны в [12—13].

Согласно [3], вертикальные линии при плотностях 1,43 и 1,53 г/см<sup>3</sup> должны соответствовать началу и завершению образования алмаза. Видно, что хотя в указанном интервале происходит существенный рост  $C_{\text{УДА}}$ , образование алмаза начинается при плотностях (давлениях), меньших 1,43 г/см<sup>3</sup>, и достигает предельного значения при значительно более высоких, чем 1,53 г/см<sup>3</sup>.

Давления Жуге, при которых наблюдается смена наклона зависимостей  $D(\rho_0)$ , для разных ВВ не являются одинаковыми. Так, для тетрила [14] излом обнаружен при начальной плотности 1,57 г/см<sup>3</sup>. Ей соответствует давление Жуге 20÷21 ГПа,

что значительно выше, чем для зарядов из ТНТ (17÷18 ГПа). Трудно также однозначно объяснить отсутствие второго излома на зависимости  $D(\rho_0)$  тетрила, хотя по данным Петрова (НПО "Алтай") содержание УДА в детонационном углероде тетрила при  $\rho_0 \sim 1,61$  г/см<sup>3</sup> составляет 40 % (для сравнения, по данным того же автора, для ТГ 60/40: 54 % при  $\rho_0 \sim 1,63$  г/см<sup>3</sup>, т.е. близко). Эти расхождения авторы [14] предположительно связали с отличием кинетики разложения смесового и индивидуального ВВ.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что рассматриваемую проблему вряд ли можно считать решенной. В данной работе предпринята попытка объяснения появления излома на зависимости  $D(\rho_0)$  ТНТ с принципиально иной точки зрения.

Как известно, ароматические вещества в условиях ударноволнового нагружения могут испытывать быстрые превращения в ударном фронте (УФ), что проявляется в изменении хода их ударных адиабат (УА). Хотя давления, при которых происходят такие превращения, для разных веществ могут существенно отличаться, расчеты показывают, что они происходят при приблизительно одинаковой температуре ударного сжатия 1200÷1300 К (смотри, например, [15, 16]).

В работе [17] с временным разрешением 50÷120 нс изучались молекулярные эмиссионные спектры при ударном нагружении бензола до 63 ГПа. Сопоставление полученных результатов с данными по высокотемпературному пиролизу бензола в ударных трубах позволило авторам сделать вывод, что если при относительно низких температурах превращение бензола идет по пути образования полиароматических соединений, то при температурах свыше  $1350 \pm 150$  К превращение происходит с раскрытием бензольного кольца. При этом увеличение давления приводит лишь к ускорению такого превращения. Этот вывод отличается от сделанного в работе [18], где происхождение превращения в бензоле при давлениях свыше 11 ГПа связывается со спецификой ударноволнового нагружения.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют, что ароматические вещества испытывают превращения при близких критических температурах (далее  $T_*$ ), величина которой слабо зависит от давления ударного сжатия. Вероятно, эти превращения начинаются с "раскрытия"  $\pi$ -связей шестичленного бензольного цикла, что приводит к потере его устойчивости.

В этой связи интересно обратиться к данным, полученным для стационарной детонации жидкого тротила,  $\rho_0 = 1,447$  г/см<sup>3</sup>. Так, Мейдер в [2] приводит значение температуры в ударном фронте (в химпике) стационарной детонационной волны, равные  $T_{УФ} \sim 2200$  К (давление  $P_{УФ} \sim 25 \div 26$  ГПа,  $D \sim 6.40$  км/с). Экстраполяция до этих же давлений ударной адиабаты, рассчитанной для жидкого ТНТ Богомоловым [19], дает более низкие значения  $\sim 1800 \div 1900$  К.

Тем не менее видно, что температура в ударном фронте детонационной волны жидкого тротила значительно (на 500÷900 К) превосходит температуру, при которой наблюдаются превращения ароматических веществ. Из этого следует, что детонация жидкого ТНТ происходит не в форме нормального теплового взрыва, а для расчетов параметров в химпике необходимо использовать не "инертную" ударную

адиабату жидкого ТНТ, определенную для малых давлений, а некоторую другую, соответствующую превращенному состоянию. Оценки с использованием данных, приведенных в [2, 19], показывают, что излом на ударной адиабате жидкого ТНТ должен происходить при давлениях, лежащих в пределах 13÷18 ГПа.

Выясним, достигается ли критическая температура на УФ стационарной детонационной волны твердого ТНТ, имеющего высокую плотность (то есть плотность, близкую к монокристаллической, далее — плотный тротил).

Так, при плотности 1,63 г/см<sup>3</sup> и скорости детонации 6,95 км/с давление в УФ химпика ТНТ составляет ~26 ГПа (если использовать ударную адиабату  $D = 2,57 + 1.88u$  [20]). Экстраполяция до этого давления  $P - T$  ударной адиабаты кристаллического ТНТ Богомолова дает значение для  $T_{уф} \sim 1200$  К, что близко к указанной выше критической температуре и для определенного ответа на поставленный вопрос требуется привлечение дополнительных экспериментальных данных.

В работе [21] с наносекундным разрешением получены профили массовой скорости для плотного ТНТ при давлениях ударного сжатия (в режиме поршня) 20,2; 30,9; 36,5 и 61,7 ГПа. Если в первых двух экспериментах профили массовой скорости имели классический "треугольный" вид, то для больших давлений было зафиксировано плавное нарастание массовой скорости без заметного последующего спада. Авторы [21] сделали вывод, что для повышенных давлений ударные адиабаты ТНТ и продуктов взрыва могут пересекаться.

Сопоставление нижней и верхней (полученной в пересжатом режиме) ветвей  $D - u$  ударной адиабаты ТНТ (см. обзор [22]), также может свидетельствовать о наличии превращения в ТНТ при  $D \gtrsim 7,23$  км/с,  $P \gtrsim 31$  ГПа. Предположение о возможности превращения ТНТ во фронте пересжатой детонационной волны сделано в [23]. В работе [24] это превращение интерпретируется как "компактирование групп связанных атомов углерода с образованием зародышей алмазной фазы".

Приведенные выше экспериментальные данные можно рассматривать как свидетельство о том, что в УФ нормальной детонационной волны плотного ТНТ реализующиеся температуры хотя и близки, остаются все же меньше критической. Плотный ТНТ детонирует в нормальном режиме, а критическая температура достигается при некоторой степени пересжатия в диапазоне давлений 31÷36 ГПа.

Поскольку на фронте стационарной детонационной волны жидкого ТНТ температура выше  $T_*$ , а для плотного ТНТ она ниже, можно предположить, что при некоторой плотности пористого твердого ТНТ, лежащей между 1,447 и 1,64 г/см<sup>3</sup>, достигается  $T_*$ . Это будет приводить к смене кинетики детонационного превращения, что, вероятно, и проявляется в смене наклона зависимости  $D(\rho_0)$  ТНТ.

Основная трудность здесь состоит в выяснении, в какую сторону изменяется  $T_{уф}$  при изменении начальной плотности твердого ТНТ. С одной стороны, уменьшение плотности приводит к снижению скорости детонации, давления в химпике и, следовательно, температура должна падать. С другой стороны, увеличение пористости ВВ должно способствовать разогреву до более высоких температур.

С целью качественной оценки, какой из этих факторов преобладает, были проделаны следующие расчеты. Для заданной плотности ТНТ с помощью метода, предо-

положенного Тувенином [25], по ударной адиабате плотного ТНТ рассчитывалась УА пористого ТНТ. Затем по формуле  $D = 1,873 + 3,187\rho_0$  [1] определялась скорость детонации и соответствующая ей массовая скорость за фронтом УВ в пористом ТНТ. Таким образом, появлялась возможность следить за изменением полной энергии ударного сжатия.

Были использованы следующие адиабаты плотного тротила УА1:  $D = 2,39 + 2,05u$  при  $\rho_0 = 1,614$  г/см<sup>3</sup> и УА2:  $D = 2,57 + 1,88u$  при  $\rho_0 = 1,63$  г/см<sup>3</sup> из [20].

Расчет показал, что при уменьшении начальной плотности ТНТ с 1,5 до 1,2 г/см<sup>3</sup> прирост массовой скорости составил для УА1  $\sim 3,5$  %, для УА2  $\sim 1,5$  %. Таким образом, с уменьшением плотности полная энергия ударного сжатия  $E = u^2/2$  не уменьшается. Поскольку при этом вклад в нее холодной составляющей падает, можно сделать вывод, что с уменьшением начальной плотности температура в УФ химика будет рдсти.

Это можно рассматривать как довод в пользу сделанного выше предположения. Температура в УФ стационарной детонационной волны, распространяющейся по заряду ТНТ с начальной плотностью  $\rho_0 \lesssim 1,55$  г/см<sup>3</sup>, **превышает** температуру  $T_*$ , при которой наблюдаются превращения ароматических веществ. Превращение ТНТ в этом случае как одну из стадий включает раскрытие бензольного кольца и может начинаться непосредственно во время ударного сжатия (в ударном фронте). По мере увеличения начальной плотности ТНТ температура его ударного сжатия снижается и при  $\rho_0 \gtrsim 1,55$  становится меньше  $T_*$ . В этом случае детонация происходит в рамках классической модели ЗНД.

Очевидно, что аналогично должны вести себя и другие ароматические ВВ. Появление излома на их зависимостях  $D(\rho_0)$  будет происходить при некоторой плотности  $\rho_*$ , особой для каждого ВВ, для которой происходит переход через  $T_*$  в УФ детонационной волны, а не при достижении тех или иных давлений в зоне Челмена-Жуге.

Меньшие, по сравнению с ТНТ, начальные плотности, при которых наблюдаются первые изломы на зависимостях  $D(\rho_0)$  для двухкомпонентных составов ТГ75/25 и ТГ50/50 [3], вероятнее всего объясняются отличием сжимаемостей тротила и гексогена (если в смеси гексоген более сжимаем чем ТНТ, то при заданной степени сжатия чистого ТНТ и смесового состава, во втором случае частицы ТНТ будут иметь относительно меньшую температуру). С отличием хода ударных адиабат, зависимостей  $D(\rho_0)$  и монокристаллической плотности индивидуальных тротила и гексогена может быть связано и появление вторых изломов для смесей на их основе.

Ниже приведены два других следствия высказанной гипотезы.

1) При  $\rho_0 < \rho_*$  влияние исходной структуры ВВ (размер частиц ВВ, пор и т.д.) на ширину зоны химических реакций для заданной плотности должно быть ослабленным по сравнению с плотными зарядами. В соответствии с вышесказанным механизм детонации при  $\rho_0 < \rho_*$  близок к гомогенной реакции. В другом случае определяющей является стадия возникновения горячих точек.

2) Ударные адиабаты пористых ВВ с плотностью  $\rho_0 < \rho_*$  могут иметь изломы при давлениях, меньших давлений в химике стационарной детонационной волны,



рассчитанных по "инертной" УА.

Таким образом, в данной работе предлагается связать место появления излома на зависимости  $D(\rho_0)$  со сменой кинетики разложения ТНТ, которая определяется термодинамическим состоянием ВВ реализующегося во время ударного сжатия в детонационной волне. Как это может сказываться на процессе коагуляции углерода, а также образовании УДА, не ясно. Возможно, что это два параллельных, независимых процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Urizar M.J., James E.J., Smith L.C. Detonation velocity of pressed TNT // Phys. Fluids. – 1961. – 4. – P. 262.
2. Mader Ch.L. Numerical modeling of detonation. – Berkeley a.o.: Univ. Calif. Press, 1979. – 485 p.
3. Першин С.В. Об образовании алмаза при детонации тринитротолуола // Четвертое Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докладов. – Черногловка, 1988. – Т.1. – С. 1.
4. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. Термодинамические расчеты детонации конденсированных веществ: Препр./ АН СССР, Ин-т хим. физики. – Черногловка, 1986.
5. Van Thiel M., Ree F.H. Properties of carbon clusters in TNT detonation products: the graphite-diamond transition // J. Appl. Phys. – 1987. – 62, N 5. – P.1761.
6. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И., Сергеев С.С. Влияние формы и размера кристаллов графита и алмаза на фазовое равновесие углерода и параметры детонации ВВ // Четвертое Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докладов. – Черногловка, 1988. – Т.1. – С.13.
7. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. Расчеты взрывных процессов в конденсированных ВВ // Хим. физика. – 1991. – 10, N 6. – С.848.
8. Пырьев В.А., Соловьев В.С. Детонационные характеристики взрывчатых веществ // ФГВ. – 1992. – 28, N 3. – С.69.
9. Kuznetsov V.L., Mal'kov I.Yu., Chuvilin A.L., Moroz E.M., Kolomiichuk V.N., Shaichutdinov Sh.K., and Butenko Yu.V. Effect of explosion conditons on the structure of detonation soots: ultra disperse diamond and onion carbon // Carbon (accepted for publication, manuscript N 285)
10. Мальков И.Ю., Титов В.М., Кузнецов В.Л., Чувилин А.Л. Образование частиц углерода луковичной структуры из ультрадисперсного алмаза // ФГВ. – 1994. – 30, N 1. – С.130.

11. Badziag P., Verwoerd W.S., Ellis W.P., Greiner N.R. Nanometresized diamonds are more stable than graphite // *Nature*. – 1990. – 343. – P.244.
12. Анисичкин В.Ф., Дерендяев Б.Г., Мальков И.Ю., Салахутдинов Н.Ф., Титов В.М. Исследование процесса детонации конденсированных ВВ изотопным методом // Докл. АН СССР. – 1990. – 314, N 4. – С.879.
13. Мальков И.Ю. Сохранение углерода во взрывных камерах // ФГВ. – 1993. – 29, N 5. – С.93.
14. Першин С.В., Цаплин Д.Н., Антипенко А.Г. О возможности образования алмаза при детонации тетрила // Пятое Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докладов. – Красноярск, 1991. – Т.2. – С.233.
15. Воскобойников И.М. Превращение органических веществ за ударными фронтами // Матер. 8-го Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву, Ташкент, 1986. – Черноголовка, 1986. – С.94.
16. Baute J., Chirat R. Which equation of state for carbon in detonation products? // 8-th Sympos. (Intern.) on Detonation, Albuquerque, 1985: Proc. – S.I., s.a. – P.521.
17. Johnson M.L., Nicol M., Holmes N.C. Molecular emission spectra from shock-decomposed benzene // Shock waves in condensed matter: Proc. Topic. Conf., Spokane, 1985. – New York: Plenum, 1986. – P.201.
18. Бабарэ Л.В., Дремин А.Н., Першин С.В., Яковлев В.В. Полимеризация труднополимеризуемых органических соединений при ударном сжатии // ФГВ. – 1969. – 5, N 4. – С.528.
19. Баум Ф.А., Орленко Л.П., Станюкович К.П., Челышев В.П., Шехтер Б.И. Физика взрыва. – М.: Наука, 1975. – 704 с.
20. Dobratz V.M. LLNL Explosives Handbook // Lawrence Livermore Laboratory, California, 1981. – (UCRL – 52997).
21. Erskine D.J., Green L., Tarver C. VISAR wave profile measurements in super-compressed HE // Shock compression of condensed matter – 1989: Proc. Topic. Conf., Albuquerque, 1989, – Amsterdam a.o.: North-Holland, 1990. – P.717.
22. Альтшулер Л.В., Доронин Г.С., Жученко В.С. Режимы детонации и параметры Жуге конденсированных взрывчатых веществ // ФГВ. – 1989. – 25, N 2. – С.84.
23. Авенян В.А., Ашаев В.К., Доронин Г.С. О структуре пересжатой детонационной волны в литом тротиле // Матер. 8-го Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву, Ташкент, 1986. – Черноголовка, 1986. – С. 50.

24. Анисичкин В.Ф. Об особенностях ударноволнового разложения и синтеза алмаза из ароматических соединений // Пятое Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докладов. – Красноярск, 1991. – Т.1. – С.20.
25. Thouvenin J. Effect of a shock wave on a porous solid// 4-th Sympos. (Intern.) on Detonation, White Oak, 1965: Proc. – Wash., 1967. – P.268.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная работа написана на основе результатов исследований, выполненных сотрудниками Института гидродинамики им. М.А.Лаврентьева и содержит обширный материал по проблеме поведения углерода в детонационных волнах мощных ВВ. Рассмотрение этого материала проведено, прежде всего, через анализ нового явления — образование в этих условиях ультрадисперсной алмазной фазы (УДА). Оно было достаточно детально изучено в работах ИГиЛ, а затем и ряда других институтов в России. Успешное решение технологических задач опытно-промышленного производства УДА позволило исследователям сосредоточиться на научной стороне проблемы, опираясь на накопленный экспериментальный материал. Можно сказать, что в работах последних лет УДА перестал быть только техническим продуктом и превратился в "метку времени" в сложных физико-химических процессах при детонации ВВ.

Главы отчета подготовлены различными исследователями, чьи точки зрения на те или иные аспекты проблемы не всегда совпадали. Эта альтернативность обусловлена как сложностью явления, так и отсутствием в настоящий момент единых устоявшихся мнений и достаточной экспериментальной информации по этой сложной проблеме.

Мы еще мало знаем о кинетике процесса разложения молекул ВВ за ударным скачком и связи молекулярной структуры исходного вещества с процессом синтеза. Соответственно, мы еще не можем достаточно определенно сказать, в какой момент протекания химических реакций начинается образование УДА.

Информация о возможных фазовых состояниях углерода пополнилась в результате проведенных исследований. Это и открытие нового режима конденсации углерода в высокотемпературных ВВ, и установление факта однозначного перехода УДА при нагреве в многослойные (луковичные) углеродные структуры. Вместе с тем изучение кинетики процесса образования частиц УДА еще далеко от завершения, т.к. требуется более детальная проработка задач, связанных с возникновением алмазной структуры частиц.

Имеются только чисто качественные соображения по механизмам смешения продуктов детонации в зоне химических реакций, которые и изложены в данном отчете. А эти механизмы, как видно из результатов исследований, могут иметь прямую связь с ходом физико-химических процессов при детонации.

Список нерешенных проблем можно продолжить. Но в целом изложенный материал позволил очертить общие контуры явления и дать новую информацию по поведению углерода в детонационных волнах.

Работа не могла бы быть написана без привлечения экспериментальных данных, полученных в других лабораториях России, в том числе в ходе совместных исследований с этими лабораториями. Большую роль для формирования системы взглядов, изложенных в работе, сыграли обсуждения с коллегами на семинарах и конференциях в Институте гидродинамики и других институтах.

Авторы благодарны руководству Ливерморской Национальной лаборатории им. Лоуренса, ее сотрудникам P.A.Urtiew, R.L.Simpson за поддержку подготовки этого

отчета. Мы благодарим работников Министерства науки и технической политики РФ, прежде всего Б.Н.Одинцова, за реализацию механизма этой поддержки.

Большой труд в издание отчета и его перевода на английский язык вложили С.Ю.Аверкина и Ж.Л.Мальцева, которым авторы выражают свою искреннюю признательность.

## Приложение

При написании глав 1 и 4 использованы результаты, опубликованные в следующих работах:

Titov V.M., Anisichkin V.F., Mal'kov I.Yu. Synthesis of ultrafine diamonds in detonation waves//9-th Sympos. (Intern.) on Detonation, Portland, 1989: - Prepr. of papers. - S.l., s.a. - P.175.

Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю., Титов В.М. Синтез алмаза при динамическом нагружении органических веществ // Докл. АН СССР. - 1988. - 303, N 3. - С.625.

Titov V.M., Anisichkin V.F., Mal'kov I.Yu. Diamond synthesis from dynamically loaded organic matter//Shock Compression of Condensed Matter - 1989: Proc. Amer. Phys. Soc. Topic. Conf., Albuquerque, 1989. - Amsterdam a.o.: Elsevier, 1990. - P.659.

Мальков И.Ю. Образование ультрадисперсной алмазной фазы углерода в условиях детонации гетерогенных смесевых составов//ФГВ. - 1991. - 27, N 5. - С.136.

Коломийчук В.Н., Мальков И.Ю. Исследование синтеза ультрадисперсной алмазной фазы в условиях детонации смесевых составов //ФГВ. - 1993. - 29, N 1. - С.120.

Мальков И.Ю., Филатов Л.И., Титов В.М. и др. Образование алмаза из жидкой фазы углерода//ФГВ. - 1993. - 29. - N 4. - С.131.

Mal'kov I.Yu., Titov V.M., Chuvilin A.L. High temperature synthesis of diamond//sent to Diamond Related Materials.

Мальков И.Ю. Сохранение углерода во взрывных камерах//ФГВ. - 1993. - 29, N 5. - С.131.

Мальков И.Ю., Титов В.М., Кузнецов В.Л., Чувилин А.Л. Образование частиц углерода луковичной структуры из ультрадисперсного алмаза//ФГВ. - 1994. - 30, N 1. - С.130.

Kuznetsov V.L., Mal'kov I.Yu., Chuvilin A.L., Moroz E.M., Kolomiichuk V.N., Shaichudinov Sh.K., Butenko Yu.V. Effect of explosion conditions on the structure of detonation soots: ultra dispersed diamond and onion carbon//Carbon (accepted for publication, manuscript # 285).

Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Yu.V., Mal'kov I.Yu., Titov V.M., Onion-carbon from ultra dispersed diamond//sent to Chem. Phys. Letters.

Мальков И.Ю. Коагуляция углерода в условиях неравновесных течений продуктов детонации//подготовлено к печати.

Мальков И.Ю. О природе возникновения излома на зависимости скорости детонации ТНТ от его начальной плотности//подготовлено к печати.