

УДК 534.222.2:548

## О КОАГУЛЯЦИИ УГЛЕРОДНЫХ КЛАСТЕРОВ В ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЕ

В. В. Даниленко

Москва, vvdan@list.ru

Проанализировано влияние параметров зарядов из сплавов тротила и гексогена (ТГ) и условий их детонации на коагуляцию углерода на изоэнтропе продуктов детонации. В области жидкого наноуглерода коагуляция происходит за счет слияния наноклапель, а в области твердого наноуглерода — за счет их соединения (спекания) одновременно с кристаллизацией. Поэтому удельная поверхность наноалмазов, рассчитанная по их размерам, всегда больше измеренной величины. Сепарация наноклапель в продуктах детонации ускоряет их коагуляцию и охлаждение за счет обтекания более холодными продуктами. Оценка расстояния между поверхностями наноклапель в различных сплавах ТГ показала, что они малы, меньше размеров наноклапель. Проанализированы условия быстрого слияния наноклапель в процессе торможения продуктов различными жесткими преградами. Экспериментально установлено увеличение размеров частиц алмаза до пяти порядков. Обсуждены причины изменения скорости коагуляции с переходом от гетерогенного сплава ТГ к гомогенному при уменьшении частиц ТГ.

Ключевые слова: коагуляция, детонация, параметры заряда, углеродные наноклапты, наноалмазы.

DOI 10.15372/FGV20170113

### ВВЕДЕНИЕ

Процесс конденсации углерода при детонации взрывчатых составов с отрицательным кислородным балансом можно разделить на два последовательных этапа: образование первичных углеродных кластеров в зоне химической реакции (ЗХР) и их коагуляция на изоэнтропе. Кинетика этих процессов мало изучена, поэтому приходится использовать теоретические модели, корректность которых в той или иной степени подтверждена измерениями параметров детонации и результатами анализа углерода, сохраняемого во взрывных камерах, в частности, в виде наноалмазов. По нашему мнению, образование углеродных кластеров в ЗХР должно проходить по известным общим закономерностям гомогенной конденсации ультрадисперсной фазы в сильно пересыщенном паре [1, 2]. При этом скорость роста наночастиц быстро снижается вследствие истощения парогазовой среды, поэтому с увеличением времени средний размер частиц растет слабо. В опубликованных в России работах процесс коагуляции рассматривается только в ЗХР (исходя из убеждения, что наноалмазы образуются в ЗХР). Кратко изложим результаты этих работ.

Объемную конденсацию пара неметаллов хорошо описывает двухстадийная модель [3], согласно которой сначала образуются кластеры (малые частицы, не имеющие кристаллической структуры), а затем идет рост частиц за счет слияния кластеров. В [4] предложена аналогичная модель для образования частиц наноалмазов в ЗХР. Сначала образуются частицы размером  $\leq 2$  нм. Затем они сливаются в агрегаты, которые имеют фрактальную структуру, что подтверждается данными малоуглового рентгеновского рассеяния. С увеличением температуры детонации размеры кластеров увеличиваются. Очевидная причина ускорения коагуляции — микротурбулентность в продуктах детонации (ПД), которая обусловлена неоднородностью взрывчатых веществ (гетерогенность, пористость, анизотропия). Расчеты кинетики термического разложения гексогена различной плотности при различной температуре показали, что при низкой плотности углеродные кластеры малы и содержат в среднем всего по 24 атома, но их размеры значительно увеличиваются при высокой плотности гексогена ( $2.11 \text{ г/см}^3$ ), причем резкий рост кластеров начинается при температуре  $2000 \div 2500 \text{ К}$  [5]. Этот вывод согласуется с экспериментальной зависимостью раз-

Таблица 1

Содержание свободного углерода в ПД

Процесс	Содержание ТНТ в ТГ, %						
	0	20	40	50	60	80	100
Окисление до CO <sub>2</sub>	8.1	12.0	16.0	18.0	20.0	23.9	27.8
Окисление до CO	0	3.6	7.2	9.0	10.8	14.4	18.0
CO <sub>2</sub> /CO: 7.1 для ТНТ 10.5 для гексогена [16]	7.4	11.2	15.1	17.0	18.9	22.8	26.6
Эксперимент [18]	≥1	5.4	8.3	9.75	11.2	14.1	17.0
Эксперимент [19]	2	5.0	8.0	9.2	12.0	15.0	18.2

мера частиц наноалмаза от температуры детонации [6]. Проведенное в [7] моделирование коагуляции углерода в ПД показало, что при взаимодействии частиц размером меньше 3 нм происходит их слияние, подобно жидким каплям, а частицы больших размеров не сливаются полностью, только слипаются гранями. При постоянной температуре степень расплавления частицы растёт с уменьшением ее размера.

Согласно [8] расчетное повышение температуры в результате полной коагуляции одиночных атомов углерода, выделившихся в ЗХР, составляет  $\approx 3200$  К. В данной работе сделана попытка проанализировать влияние параметров зарядов и условий их детонации: массы, геометрии, состава, пористости зарядов, свойств окружающей среды — на коагуляцию углерода на изоэнтропе. Практическая цель такого анализа — оценить возможности управления процессом коагуляции: ограничение этого процесса для получения только малых частиц наноалмазов (2 ÷ 4 нм) или, наоборот, усиление, ускорение коагуляции для увеличения на несколько порядков размеров частиц жидкого углерода в ПД. О реализации такой возможности свидетельствуют результаты единичных экспериментов, в которых получены микрочастицы детонационного алмаза [6, 9–13]. В данной работе используются экспериментальные результаты по синтезу детонационных наноалмазов — единственного надежного источника информации о процессах коагуляции углерода.

## 1. ПАРАМЕТРЫ ЗАРЯДА

### 1.1. Количество углерода

Для анализа коагуляции углерода необходимо знать, сколько свободного углерода обра-

зуется в продуктах при детонации различных сплавов тротила и гексогена (ТГ). Сравним результаты расчетов и экспериментов. Для идеальной детонации с максимальным энерговыделением углерод окисляется до CO<sub>2</sub> (согласно реакциям  $2CO \leftrightarrow CO_2 + C$  и  $CO + H_2 \leftrightarrow H_2O + C$ ) и выделяется максимальное количество углерода [14]. Его количество в составе  $C_aH_bO_cN_d$  равно  $C = (a + b/4 - c/2) \cdot 12/M$ , где  $M$  — молекулярная масса [15]. Для тротила  $C_7H_5N_3O_6$   $M = 227$  и  $C = 27.8\%$ , для гексогена  $C_3H_6N_6O_6$   $M = 222$  и  $C = 8.1\%$ . При окислении углерода только до CO энерговыделение минимально и также минимально количество выделяющегося углерода: для тротила — 18% [14], для гексогена — 0. Отношение CO<sub>2</sub>/CO характеризует степень неидеальности детонации и изменяется в широких пределах в зависимости от плотности и массы заряда, наличия оболочки вокруг заряда и инициирующего импульса. Например, при плотности заряда 1.6 г/см<sup>3</sup> это отношение равно 7.1 для тротила и 10.5 для гексогена [16], а для тротила плотностью 1.64 г/см<sup>3</sup> оно равно 8.83 [17]. Расчетное и экспериментальное содержание свободного углерода приведены в табл. 1 (эксперименты выполняли с зарядами диаметром 38 мм и длиной 150 мм [18, 19]). Видно, что в экспериментах количество углерода определялось в условиях высокой степени неидеальности детонации со значительным снижением углерода (примерно в два раза от максимально возможного).

### 1.2. Давление в плоскости Чепмена — Жуге

Слияние нанокapель должно проходить в области жидкого наноуглерода на фазовой диаграмме наноуглерода, т. е. на участке изоэнтропы в интервале давления от значения в

Таблица 2  
Увеличение содержания наноалмазов в углероде  
с ростом  $\Delta p$

ТНТ в ТГ, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$p_H$ , ГПа	$\Delta p$ , ГПа	$C$ , %	Наноалмаз (НА), %	НА/С, %
100	1.60	19.0	2.5	26.6	4.0	15.0
80	1.62	20.4	3.9	22.8	6.5	28.5
60	1.65	22.5	6.0	18.9	8.5	45.0
50	1.67	24.0	7.5	17.0	9.0	52.9
40	1.68	25.0	8.5	15.1	12.0	79.5

плоскости Чепмена — Жуге ( $p_H$ ) до давления пересечения изоэнтропой линии тройных точек, равного по нашим расчетам 16.5 ГПа [11, 20, 21]. Оценить давление  $p_H$  для непористых составов тротил/гексоген (октоген) можно по формуле  $p_H = 19 + 70(\rho - 1.6)$ , где  $\rho$  — плотность состава [21]. Размер нанокapел в результате их коагуляции (слияния) в основном зависит от двух параметров: от разности между указанными давлениями  $\Delta p = p_H - 16.5$  [ГПа] и от времени  $t$  расширения ПД вдоль изоэнтропы в этом интервале. Значение  $\Delta p$  изменяется от 8.5 ГПа для ТГ 40/60 до 2.5 ГПа для тротила. С уменьшением  $\Delta p$  (при постоянном значении  $t$ ) коагуляция ограничивается и растет содержание нанокapел размером меньше 2 нм, которые аморфизуются [21]. Этим можно объяснить различие в 3 ÷ 4 раза между ТГ 40/60 и тротилом по выходу наноалмазов [18, 19] (см. табл. 2).

Время  $t$  увеличивается с ростом массы заряда и окружающей заряд среды, что компенсирует малые значения  $\Delta p$ . Для слияния нанокapел плотность среды должна быть такой, чтобы обеспечить начальное давление в ПД выше 16.5 ГПа. Например, для границы ПД с водой реализуются давления от 7.5 ГПа (скользящая волна вдоль цилиндрической поверхности заряда, давление ниже границы жидкого наноуглерода) до 18 ГПа (лобовая волна для торца цилиндра, давление выше границы) [14]. В этом отношении лучшей геометрией заряда является иницируемая из центра сфера, на всей поверхности которой в воде давление равно 18 ГПа. Возможно, по этой причине при детонации такого заряда ТГ 40/60 массой 5 кг в водяной оболочке выход наноалмазов составил 12 % [9, 21].

С ростом пористости заряда значения  $p_H$

Таблица 3  
Влияние плотности заряда ТГ 50/50  
на давление и температуру в точке Жуге

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$p_H$ , ГПа	$T_H$ , К
1.67	24	3 800
1.43	18	4 300
1.25	12	4 400
1.11	10	4 500

и  $\Delta p$  непрерывно уменьшаются, а температура ПД в точке Жуге сначала растет (за счет «горячих» пор, см. табл. 3 [14]), а затем падает (из-за снижения теплоты взрыва). Таким образом, пористость снижает степень коагуляции.

Уменьшение  $p_H$ ,  $\Delta p$  и коагуляции также связано с неидеальной и нестационарной детонацией части объема зарядов (причины — боковая и задняя разгрузка, расходящаяся детонационная волна от капсюля детонатора и малое давление иницирования [21, 15]).

Влияние на коагуляцию состава сплавов ТГ двойное: с ростом содержания тротила уменьшается величина  $\Delta p$ , но одновременно растет содержание углерода в ПД, что ускоряет коагуляцию. Поэтому для каждого заряда и условий его детонации существует оптимальный состав ТГ с максимальной степенью коагуляции и, следовательно, с максимальным выходом наноалмазов [9, 21].

### 1.3. Масштабный фактор

Очевидно влияние масштабного фактора (массы заряда и оболочки вокруг заряда) на процесс коагуляции, поскольку основным условием коагуляции является время существования на изоэнтропе высоких плотностей, давлений и температур.

Слияние нанокapел — процесс экзотермический. За счет уменьшения поверхности выделяется поверхностная энергия и повышается температура кластеров. Оценим рост температуры нанокapел с увеличением их размера свыше 2 нм при следующих допущениях: нанокapли сферические, их размер 2 нм и меньше, температура равна известной температуре детонации данного взрывчатого состава в точке Жуге (например,  $T_H = 3 900$  К для ТГ 40/60).

Уменьшение площади поверхности нанокapел с увеличением их размера от  $d_1$  до  $d_2$  составляет  $\Delta S = 6V_s/d_2 - 6V_s/d_1 = 6V_s(d_1 -$

Таблица 4  
Оценка температуры нанокapель для ТГ 40/60

$d$ , нм	$\Delta T_c$ , К	$T_c$ , К	$T_m$ , К
1 ÷ 2	0	3 900	2 300
2 ÷ 4	395	4 295	4 200
4 ÷ 6	132	4 427	4 350
6 ÷ 8	66	4 493	4 440
8 ÷ 10	40	4 533	4 460

$d_2)/(d_1 d_2)$ . При этом выделяется энергия  $\Delta E = -\Delta S \sigma_s$ , а температура нанокapель повышается на  $\Delta T_c = \Delta E / c_v$ . Здесь при  $T \geq 3500$  К удельный объем нанокapель равен  $V_s = 0.31 \text{ см}^3/\text{г}$  [22], удельная поверхностная энергия нанокapель  $\sigma_s = 1.7 \text{ Дж}/\text{м}^2$  [23] и удельная теплоемкость  $c_v = 2 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$ . Тогда  $\Delta T_c = 1.58 \cdot 10^3 \cdot (d_2 - d_1)/(d_1 d_2)$  и  $T_c = T_H + \Delta T_c = T_H + 1.58 \cdot 10^3 \cdot (d_2 - d_1)/(d_1 d_2)$ .

Результаты расчетов приведены в табл. 4. Как видно, повышение температуры уменьшается с ростом нанокapель. Для ТГ 40/60 слияние на изоэнтропе нанокapель при изменении размера от 0 ÷ 2 до 8 ÷ 10 нм повышает их температуру до  $T_c = 4533$  К, т. е. на 633 К больше температуры ПД в точке Жуге (3 900 К). Кроме того, сопоставление с линиями плавления нанокapель показывает (см. табл. 4), что с ростом размеров нанокapель их температура всегда больше температуры их плавления  $T_m$  [11, 20], что облегчает слияние нанокapель. Из сделанных оценок следует вывод о существовании двух видов выделения энергии при детонации взрывчатых составов с отрицательным кислородным балансом [24]:

«быстрое» в ЗХР — за счет разложения молекул взрывчатого состава и быстрой коагуляции малых кластеров углерода. Энергия их коагуляции добавляется к энергии химической реакции в ЗХР;

«медленное» — за счет коагуляции кластеров, продолжающейся на изоэнтропе за плоскостью Чепмена — Жуге (которая разделяет сверхзвуковые и звуковые процессы, но не означает окончания энерговыделения). Наибольшее выделение энергии происходит на изоэнтропе вблизи плоскости Чепмена — Жуге (см. табл. 4). В результате с увеличением диаметра и длины зарядов выделяется больше энергии коагуляции, поэтому растут давление,

скорость детонации, метательная способность взрывчатого состава.

В расчетах [24] найден энергетический вклад от коагуляции, его временные характеристики и зависимость от содержания углерода в ПД. Эти расчеты хорошо согласуются с результатами экспериментов [24], что доказывает влияние масштабного фактора на дополнительное энерговыделение на изоэнтропе.

Влияние масштабного фактора на синтез наноалмазов было обнаружено автором еще в 1986 г. [9]. Проведенные опыты (взрывы в водяной или ледяной оболочке) показали, что при увеличении массы заряда ТГ 40/60 с 0.5 до 10 кг размер частиц наноалмазов вырос вдвое, с 3 ÷ 4 до 6 ÷ 8 нм, и также вдвое уменьшилась удельная поверхность частиц, с 400 до 200 м<sup>2</sup>/г. При взрыве заряда массой 10 кг в ледяной оболочке на границе ПД — лед давление 9 ГПа сохраняется в течение ≈60 мкс. За это время в процессе охлаждения нанокapель от 4000 до 1600 К кристаллизуются частицы кубического алмаза, а при температуре ниже 1600 К образуются монокристаллы лонсдейлита размером до 10 мкм и трехфазные сростки алмаз — лонсдейлит — нанографит [9].

Взрывом заряда ТГ 40/60 массой 140 кг были синтезированы поликристаллы размером 85 мкм [12]. По-видимому, коагуляция продолжается и при давлении ниже 16.5 ГПа, но происходит одновременно с кристаллизацией капель. В результате для данного взрывчатого состава с увеличением времени существования давления на изоэнтропе происходит последовательный переход от фрактальной структуры с 1 ÷ 3 связями у частиц к пористым поликристаллам с 4 ÷ 8 связями и в пределе — к ликвидации пористости с образованием поликристаллов с частицами, связанными по всей их поверхности, или даже с образованием монокристаллов [9, 13]. Такое прочное связывание частиц наноалмаза с появлением абразивных свойств можно рассматривать как разной степени жидкофазное спекание в плотной газовой среде ПД (впервые обнаружено автором в 1987 г.) [9]. В табл. 5 приведены экспериментальные данные по зависимости размера алмазов от массы заряда. Отметим два факта, косвенно подтверждающие спекание частиц наноалмаза с образованием связей намного более прочных, чем связи при обычной агломерации наночастиц. С одной стороны, агломераты наноалмазов размером менее 100 нм с трудом разрушаются (дли-

Таблица 5  
Влияние масштабного фактора на синтез алмаза

Синтез из графита		
Масса заряда, кг	Размер частиц, мкм	Размер кристаллов, нм
0.1	5	10 ÷ 20 нм
10	20	
5 000	60	
Синтез из углерода ТГ		
Масса заряда, кг	Размер частиц, нм	Размер кристаллов, мкм
0.2 ÷ 2	3 ÷ 4	—
10 ÷ 20	5 ÷ 6	≤ 20
140	8	≤ 85

тельным размолом микрошариками из оксида циркония) [25], а с другой стороны, после размола и высушивания суспензии получающиеся агломераты уже легко вновь диспергируются ультразвуком до состояния одиночных частиц.

В табл. 6 приведены результаты анализа наноалмазов, полученных различными производителями при разных условиях синтеза и очистки: измеренные средние размеры частиц  $d_{exp}$  и рассчитанные по ним значения удельной поверхности  $S_d = 6/\rho_0 d_{exp}$ , измеренные удельные поверхности  $S_{exp}$  и рассчитанные по ним эквивалентные диаметры частиц  $d_{eq} = 6/\rho_0 S_{exp}$  ( $\rho_0 = 3.07 \text{ г/см}^3$  — плотность частиц наноалмаза [26]). Из табл. 6 видно, что у различных порошков наноалмазов рассчитанная по  $d_{exp}$  удельная поверхность  $S_d$  всегда значительно больше экспериментального значения  $S_{exp}$ . Соответственно, всегда  $d_{eq} > d_{exp}$ . Наибольшие отличия — примерно в два раза — получены при синтезе взрывом зарядов в

ледяной оболочке (РФЯЦ-ВНИИТФ, Снежинск, и фирма «АЛИТ», Киев). Очевидная причина этого — в связности частиц, у которых поверхность уменьшена за счет их частичного объединения с образованием прочных, по видимому, ковалентных или кулоновских связей.

С использованием значений  $d_{exp}$  и  $S_{exp}/S_d$  нами рассчитаны размеры общих связующих участков на поверхности частиц (см.  $a_c$  в табл. 6). В расчетах принято, что упаковка частиц плотная и число ближайших соседей у каждой связанной частицы равно 8. Тогда значения  $a_c$  находятся из выражения

$$S_{exp}/S_d = 1 - 2(a_c/d_{exp})^2.$$

Из табл. 6 видна корреляция между размерами частиц наноалмаза  $d_{exp}$  и связующих участков  $a_c$ . Значения отношения  $a_c/d_{exp}$  находятся в пределах 0.33 ÷ 0.46.

Таким образом, как уже отмечалось выше, существует два вида коагуляции углерода на изоэнтропе: «быстрая» — за счет слияния нанок капель в области жидкого наноглерода (выше линии тройных точек); «медленная» — за счет связывания кристаллизующихся нанок капель в области ниже линии тройных точек, в интервале давления на изоэнтропе 1.65 ÷ 10 ГПа.

О высокой скорости слияния нанок капель свидетельствуют результаты синтеза наноалмазов за время менее 1 мкс с использованием зарядов малой массы (100 г) — получены наноалмазы с размером частиц 4 нм. Слабая зависимость размеров частиц наноалмаза от масштабного фактора (см. табл. 5) свидетельствует о значительно меньшей скорости коагуляции ниже тройных точек.

В работе [27] с целью объяснения образования прочных агрегатов наноалмазов мо-

Таблица 6

Параметры связности частиц наноалмаза

Производитель	$d_{exp}$ , нм	$S_d$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{exp}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{eq}$ , нм	$S_{exp}/S_d$	$a_c$ , нм
Снежинск, очистка озоном	3.1	616	350	5.0	0.57	1.44
Снежинск, стандартная очистка	4.7	407	284	6.2	0.70	1.82
Красноярск	4.4	434	337	5.2	0.78	1.46
Петербург	4.5	425	274	6.4	0.64	1.91
«АЛИТ»	6	318	187	9.4	0.59	2.72

дельными расчетами показана их самоорганизация за счет сильного кулоновского взаимодействия (притяжения) плоскостей (100) и (111) кристаллической решетки алмаза, имеющих большой электростатический потенциал разного знака.

#### 1.4. Концентрация углеродных кластеров в ПД

Очевидно, что увеличение концентрации наноклапель в ПД уменьшает расстояние между ними, следовательно, ускоряет процесс коагуляции. Оценим эти расстояния применительно к коагуляции наноклапель в неразгруженных ПД на выходе из ЗХР в окрестностях плоскости Чепмена — Жуге.

Объем одного моля ПД  $V_m = M/\rho_H$ , где  $M$  и  $\rho_H$  — масса моля и плотность ПД на выходе из ЗХР. Для кубического уравнения состояния  $\rho_H = (4/3)\rho_{HE}$ , где  $\rho_{HE}$  — плотность заряда. Общая масса наноклапель  $M_l = kM$ , где  $k$  — концентрация наноклапель. Масса одной сферической наноклапели диаметром  $d$  и объемом  $V$  равна  $m = \rho_l V = \rho_l \pi d^3/6$ , где  $\rho_l = 3.2 \text{ г/см}^3$  — плотность наноклапель [22]. Количество наноклапель в объеме одного моля равно  $n = kM/m$ . Объем  $V_c$  кубической ячейки неразгруженных ПД со стороной  $x$ , приходящийся на одну наноклапель, равен  $V_c = x^3 = V_m/n = (\rho_l/\rho_H)(\pi d^3/6k)$ . Отсюда расстояние между центрами наноклапель

$$x = d(\pi\rho_l/6k\rho_H)^{1/3} = d(1.7/k\rho_H)^{1/3}, \quad (1)$$

$$x/d = (1.7/k\rho_H)^{1/3}.$$

Важное для коагуляции расстояние между поверхностями наноклапель равно

$$x - d = d(x/d - 1) = d[(1.7/k\rho_H)^{1/3} - 1]. \quad (2)$$

Значения  $x/d$  и  $x - d$  (при  $d = 4 \text{ нм}$ ), полученные с помощью (1) и (2) для некоторых взрывчатых составов, приведены в табл. 7 (использованы расчетные значения  $k$ , см. строку 3 в табл. 1). Как следует из (1) и (2), расстояния между каплями пропорциональны их диаметру.

Из табл. 7 видно, что расстояние между поверхностями наноклапель очень маленькое, для ТГ — меньше размеров частиц, но у гексогена в 2.7 раза больше, чем у тротила. Столь

Таблица 7

Расстояние между наноклапями на изоэнтропе вблизи ЗХР

Взрывчатый состав	$\rho_H, \text{ г/см}^3$	$x/d$	$x - d, \text{ нм}^*$
Гексоген	2.26	2.157	4.63
ТГ 40/60	2.24	1.705	2.82
ТГ 50/50	2.21	1.645	2.58
ТГ 60/40	2.19	1.604	2.42
Тротил	2.13	1.436	1.74

\*Расчет при  $d = 4 \text{ нм}$ .

малое расстояние между наноклапями объясняет большую скорость их коагуляции и невозможность получать отдельные частицы наноалмазов.

Разгрузка ПД вдоль изоэнтропы снижает плотность ПД и увеличивает расстояние между наноклапями, что уменьшает скорость коагуляции. В некоторых опытах были созданы такие условия детонации, при которых в результате коагуляции и последующей кристаллизации получались микромонокристаллы размерами на 3 ÷ 5 порядков больше размеров наноалмазов [9, 21]. Например, в результате подводных взрывов зарядов тротила получены совершенные микрокристаллы алмаза со следующим распределением частиц по размерам: 1 ÷ 25 мкм — 80 %, 25 ÷ 50 мкм — 10 %, 50 ÷ 100 мкм — 1 % [13].

## 2. УСКОРЕНИЕ КОАГУЛЯЦИИ СЕПАРАЦИЕЙ КЛАСТЕРОВ В ПД

Коагуляцию ускоряет явление сепарации в ПД, которое представляет собой разделение частиц разной массы в потоке первоначально однородной смеси. Углеродные наноклапели на порядки тяжелее молекул газов ПД. Известно, что в каждый момент времени детонации заряда поток ПД в проредившейся части заряда разделяется на две равные части. Одна из них движется за фронтом детонации, а другая часть, благодаря задней разгрузке, движется в противоположном направлении [16]. Газы ПД меняют направление движения быстрее тяжелых наноклапель, которые вследствие инерции меняют скорость с запаздыванием, отстают. В результате увеличивается частота столкновения и слияния наноклапель разной массы, а также возникает обтекание наноклапель более хо-

лодными газами ПД (улучшение охлаждения нанокнопель). Эффект сепарации растёт со временем движения ПД и уменьшается со снижением скорости потока. Поэтому для усиления влияния сепарации на коагуляцию важно уменьшение разгрузки (как боковой, так и задней). Это достигается формой заряда (удлинённый цилиндр) и увеличением массы заряда и среды, окружающей его. По-видимому, поэтому взрыв в воде цилиндрического заряда ТГ 40/60 длиной 1 м и массой 5 кг (отношение длины к диаметру заряда  $l/d = 16.7$ ) дал выход наноалмазов 12 % [9, 21]. Кроме того, в таком длинном цилиндре относительно мало влияние неидеальной детонации в зоне инициирования капсюлем в торце цилиндра. Для зарядов тротил/октоген (ТО) 70/30 массой 100 г с частицами октогена размером 8.83 мкм увеличение вдвое значения  $l/d$  (с 1.4 до 2.8) повысило выход наноалмазов с 9.47 до 11.19 % и содержание наноалмазов в углероде — с 70 до 81.51 % [28].

### 3. КОАГУЛЯЦИЯ ПРИ ТОРМОЖЕНИИ ПД

При  $p > 16.5$  ГПа продукты детонации сплавов ТГ представляют собой смесь нанокнопель и газов, движущуюся за фронтом детонации с массовой скоростью  $u_H = D/4$ , где  $D$  — скорость детонации. Рассмотрим торможение нанокнопель за фронтом ударной волны, возникающей в ПД при их лобовом отражении от преград из различных металлов и от абсолютно жесткой стенки, которая моделирует лобовое столкновение двух потоков ПД (например, при синхронном инициировании торцов цилиндрического заряда).

При отражении от жесткой стенки массовая скорость ПД равна нулю, а давление максимально. Для кубического уравнения состояния ПД в отраженной волне при лобовом столкновении двух волн давление составляет  $p_{ref} = 2.39p_H$ , а плотность  $\rho_{ref} = (4/3)\rho_H$  [16]. Расчеты сделаны нами для ТГ 40/60 и тротила, давление которых  $p_H = 28$  и 19 ГПа соответственно, а плотности —  $\rho_H = 2.24$  и 2.13 г/см<sup>3</sup>.

При торможении на металлических преградах давление и массовая скорость ПД определялись по  $p, u$ -зависимостям и кривым торможения для ТГ 40/60 и тротила, а плотность ПД — по формуле  $\rho_{ref}/\rho_H = (p_{ref}/p_H)^{1/3}$ .

Результаты расчетов приведены в табл. 8. Как видно, в отраженной волне плотность газов ПД приближается к плотности нанокнопель,

Таблица 8

Параметры ударной волны, отраженной от стенок с различной жесткостью

Преграда	ТГ 40/60			Тротил		
	$p_{ref}$ , ГПа	$u_{ref}$ , км/с	$\rho_{ref}$ , г/см <sup>3</sup>	$p_{ref}$ , ГПа	$u_{ref}$ , км/с	$\rho_{ref}$ , г/см <sup>3</sup>
Абсолютно жесткая стенка	67	0	2.87	45	0	2.84
Медь	49	0.9	2.69	32	0.7	2.53
Железо	46	1.1	2.63	31	0.8	2.51
Свинец	45	1.2	2.61	30	0.9	2.48

что усиливает торможение нанокнопель вблизи преград.

Оценим длину пути торможения нанокнопели диаметром  $d$ , движущейся к абсолютно жесткой стенке с начальной скоростью  $v_0$ .

Скорость  $v$  равномерно ускоренного движения определяется начальной скоростью  $v_0$ , ускорением  $a$  и пройденным путем  $L$ :  $v^2 = v_0^2 - 2aL$ . В нашем случае  $v_0 = 2$  км/с и  $v = 0$ . Ускорение  $a = F/m$ , где  $F = 6\pi\mu r v$  — сила, действующая по закону Стокса на шарик радиусом  $r$ , который двигается со скоростью  $v$  в среде вязкостью  $\mu$ , а  $m = \rho\pi d^3/6$  — масса нанокнопели плотностью  $\rho = 3.2$  г/см<sup>3</sup>. Тогда  $L = v_0^2/2a$ ,  $a = 18\mu v_0/\rho d^2$ , отсюда  $L = v_0\rho d^2/36\mu$ . Приняв  $\mu \approx 10^{-3}$  г/(см·с) [29] и  $d = 5$  нм, получаем путь торможения нанокнопели до стенки  $L \approx 5 \cdot 10^{-9}/\mu \approx 50$  нм, т. е. он примерно равен десяти диаметрам капли. Эти расчеты сделаны для «первой», ближайшей к преграде одиночной нанокнопели, за которой образуется турбулентный след с меньшей плотностью ПД. Но за ней движется «вторая», соседняя нанокнопель, которая втягивается в этот след и, имея меньшее ускорение торможения (так как меньше плотность следа), догоняет «первую» и сливается с ней. Для получения предельных оценок допустим, что этот процесс распространяется на все нанокнопели в единичном (на 1 см<sup>2</sup> стенки) неразгруженном объеме  $V_1$  продуктов вблизи стенки. Если толщина этого объема равна  $h$  (определяется параметрами заряда и среды), то  $V_1 = h$ , а объем нанокнопель в нем  $V_2 = kV_1 = kh$ . Для оценки примем, что вблизи оси цилиндрического заряда радиусом  $r$  будет  $h = r$  и  $V_2 = kr$  (угол разгрузки 45°). Например, для заряда ТГ 40/60 размера-

ми  $\varnothing 100 \times 300$  мм при  $k = 12$  % на оси заряда максимальная толщина слоя жидкого нанолитерода на стенке будет  $H = kr = 6$  мм.

Для металлической стенки плотность в отраженной волне меньше (см. табл. 8), значит, будут меньше вязкость и ускорение торможения, но сама схема торможения остается.

Сделанные оценки и единичные опыты (см. выше) показывают, что при обеспечении оптимального охлаждения крупных, слившихся на стенке наноклапель можно получать моноили поликристаллы алмаза на  $3 \div 5$  порядков больше исходных наноклапель.

#### 4. ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ ТГ

Для гетерогенного ТГ в ПД должны существовать три области: тротил, гексоген и зона их перемешивания. Гетерогенность взрывчатых составов можно анализировать с трех позиций: состав, давление и температура. Для ТГ гетерогенность состава кажется очевидной. Давление в ПД быстро выравнивается благодаря большой скорости звука. Но выравнивание температуры происходит намного медленнее вследствие теплопередачи через границу между ПД гексогена и тротила. Этот процесс зависит от скорости разгрузки ПД и от размеров частиц с учетом микротурбулентного перемешивания на границах. Микротурбулентность значительно ускоряет коагуляцию, что объясняется увеличением частоты столкновений частиц разной массы в условиях сдвигового вязкого течения в ПД [30]. Согласно работе [18] расчетный диффузионный слой на границах тротил — гексоген мал (0.6 мкм), поэтому нет перемешивания в ЗХР. Но в работах [31, 32] измерениями с помощью меченых атомов углерода показано, что заметное перемешивание наблюдается для мелких частиц гексогена (50 мкм) и его нет для крупных частиц (120 мкм), следовательно, ширина границ больше 0.6 мкм. Кроме того, установлено, что перемешивание происходит до образования в ЗХР углеродных кластеров и начала их коагуляции. Вывод о росте перемешивания компонентов тротил/октоген (ТО) на границах зерен с уменьшением их размеров до десятков микрометров сделан также в работе [28], где показано, что с увеличением дисперсности октогена в его составах с тротилом растет выход нанолитеродов. Для зарядов тротил/октоген (ТО) 60/40 с уменьшением размера частиц октогена от 350

до 8.83 мкм выход нанолитеродов увеличился с 7 до 8.8 %.

Очевидно, что в сплаве ТГ (ТО) размер частиц тротила определяется размером частиц гексогена (октогена) при условии их равномерного распределения в тротиле. Для оценки допустим, что частицы гексогена одинаковы и шарообразны. При их плотной кубической упаковке пористость упаковки равна 62.5 %, т. е. в ТГ 40/60 частицы гексогена должны касаться друг друга. Тогда размер тротила внутри кубической ячейки между шарами из гексогена диаметром  $d$  будет равен  $0.41d$ , т. е. в ТО 40/60 для частиц октогена размером 350 и 8.83 мкм расчетный размер тротила равен 143 и 3.6 мкм. Таким образом, с уменьшением размеров компонентов ТГ растет площадь их раздела и, соответственно, объем зоны перемешивания. В этой зоне увеличена микротурбулентность по сравнению с тротилом вдали от границ, поэтому скорость коагуляции выше, возрастают содержание наноклапель размером более 2 нм и выход нанолитеродов.

При некотором малом размере частиц гексогена, равном ширине границы, достигается полное перемешивание компонентов. В результате получается новый состав ТГ — гомогенный, с новыми детонационными свойствами, другой кинетикой коагуляции углерода и другими выходами и размерами нанолитеродов. Повидимому, после исчезновения турбулентных границ уменьшаются микротурбулентность и концентрация углерода во всем объеме ПД, что снижает скорость коагуляции кластеров, следовательно, должны уменьшаться размеры нанолитеродов и их количество.

Таким образом, при уменьшении частиц ТГ скорость коагуляции сначала растет благодаря увеличению объема турбулентных границ [28], а затем должна падать при исчезновении границ и достижении состояния гомогенности ТГ с меньшими турбулентностью и концентрацией углерода в ПД.

Как подтверждение нашей гипотезы об уменьшении коагуляции при возникновении гомогенности ТГ можно рассматривать результаты работы [33], в которой для синтеза нанолитеродов были изготовлены прессованные заряды диаметром 15.8 мм из составов с наноструктурой: ТГ 40/60 (размер частиц 100 нм) и ТО 40/60 (49 нм). Получены нанолитероды со средним размером частиц 2.6 нм для ТО 40/60 и 2.9 нм для ТГ 40/60, причем с более узким



распределением по размерам. В тех же условиях синтеза с использованием зарядов обычного ТГ 40/60 с микроструктурой (частицы размером более 100 мкм) получены частицы наноалмазов со средним размером 4.7 нм. Таким образом, показана прямая зависимость размеров наноалмазов от размеров частиц ТГ и ТО. В противоположность нашей гипотезе авторы [33] объясняют эти результаты сохранением в наноструктуре гетерогенности границ, а также изменением размеров зародышей алмаза. Границы блокируют диффузию атомов углерода, которых не хватает в нанобъемах тротила для образования больших частиц наноалмазов. Согласно расчетам авторов [33], в частицах тротила размерами  $8 \div 10$  нм может возникнуть только одна частица наноалмаза размером 4 нм. К сожалению, в [33] исследованы только размеры наноалмазов, но не определены их выход относительно массы заряда, содержание в углероде и степень агрегирования. Поскольку размер получаемых частиц близок к минимально возможному (2 нм), в углероде ПД должно быть значительное количество аморфной фазы, за счет которой выход наноалмазов уменьшается.

## ВЫВОДЫ

1. Поскольку процесс коагуляции углерода прямо зависит от количества свободного углерода в ПД, проведено сравнение его расчетного и экспериментального количества (см. табл. 1). Показано, что в известных экспериментах с цилиндрическими зарядами небольшой массы ( $0.1 \div 0.5$  кг) углерода выделяется в два раза меньше, чем получено в расчетах идеальной детонации. Для того чтобы уменьшить эту разницу, можно использовать известные способы снижения степени неидеальности детонации используемых зарядов.

2. Процесс коагуляции в областях выше и ниже линии тройных точек (жидкого и твердого *sp*<sup>3</sup> наноуглерода) различен: слияние нанок капель и их соединение или спекание одновременно с кристаллизацией. Степень коагуляции зависит в основном от давления в ЗХР (см. табл. 3) и от времени нахождения углерода в этих областях. Это время увеличивается с массой заряда и окружающей заряд среды (см. табл. 5). Уменьшение влияния всех факторов, ограничивающих коагуляцию, снижает содержание в углероде малых (меньше 2 нм) нанок капель в пользу больших нанок капель, которые

кристаллизуются в наноалмазы.

3. На участке изоэнтропы  $16.5 \div 10$  ГПа в процессе кристаллизации наноалмазы образуют прочные агрегаты, в которых на поверхности частиц возникают общие участки, снижающие удельную поверхность (см. табл. 6). С увеличением времени кристаллизации эти общие участки растут и в результате получают пористые и непористые микрополикристаллы (влияние масштабного фактора).

4. Оценка расстояний между поверхностями нанок капель в неразгруженных ПД различных сплавов ТГ показала, что эти расстояния малы, меньше размера нанок капли (см. табл. 7), что объясняет большую скорость их коагуляции вблизи ЗХР и невозможность получать одиночные наноалмазы.

5. В процессе торможения ПД на различных преградах создаются условия для быстрого слияния нанок капель вблизи преграды (см. табл. 8).

6. Эксперименты показали, что благодаря использованию масштабного фактора размеры частиц алмаза увеличиваются до пяти порядков.

7. С уменьшением частиц сплавов ТГ коагуляция сначала растет с увеличением объема турбулентных границ, а затем уменьшается при полном перемешивании компонентов ТГ и исчезновении границ. В результате возникает новое, гомогенное ТГ с меньшими значениями концентрации углерода и турбулентности во всем объеме ПД. По-видимому, при этом снижается скорость коагуляции, что позволяет получать меньшие наноалмазы с более узким распределением по размерам.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. — М.: Наука, 1982.
2. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. — М.: Атомиздат, 1977.
3. Сутугин А. Г. Образование аэрозолей при объемной конденсации быстрого типа: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — М., 1976.
4. Ершов А. П., Купершток А. Л. Образование фрактальных структур при взрыве // Физика горения и взрыва. — 1991. — Т. 27, № 2. — С. 111–117.
5. Strachan A., Kober E. M. Thermal decomposition of RDX from reactive molecular dynamics // J. Chem. Phys. — 2005. — V. 122, N 5. — P. 1–10.
6. Мальков И. Ю., Филатов Л. И., Титов В. М., Литвинов Б. В., Чувилин А. Л.,

- Тесленко Т. С. Образование алмаза из жидкой фазы углерода // Физика горения и взрыва. — 1993. — Т. 29, № 4. — С. 131–134.
7. Куперштох А. Л., Ершов А. П., Медведев Д. А. Модель коагуляции углеродных кластеров при высоких плотностях и температурах // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 4. — С. 102–109.
  8. Ершов А. П., Куперштох А. Л. Экзотермическая коагуляция малых кластеров во фронте детонационной волны // Письма в ЖТФ. — 1993. — Т. 19, № 2. — С. 76–80.
  9. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. — М.: Энергоатомиздат, 2003.
  10. Даниленко В. В. Взрыв. Физика, техника, технология. — М.: Энергоатомиздат, 2010.
  11. Danilenko V. V. Nanocarbon phase diagram and conditions for detonation nanodiamond formation // Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond, St. Petersburg, Russia, 7–10 June, 2004. — Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2005. — P. 181–198.
  12. Выскубенко Б. А., Даниленко В. В., Лин Э. Э., Мазанов В. А., Серова Т. В., Сухаренко В. И., Толочко А. П. Влияние масштабных факторов на размеры и выход алмазов при детонационном синтезе // Физика горения и взрыва. — 1992. — Т. 28, № 2. — С. 108–109.
  13. Бланк В. Д., Голубев А. А., Горбачев В. А., Дерibas А. А., Дубицкий Г. А., Серебряная Н. Р., Шевченко Н. В. Микроалмазы детонационного синтеза // Химия и хим. технология. — 2012. — Т. 55, вып. 6. — С. 37–41.
  14. Волков К. В., Даниленко В. В., Елин В. И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 3. — С. 123–125.
  15. Физика взрыва: в 2 т. / под ред. Л. П. Орленко. — М.: Физматлит, 2004. — Т. 1.
  16. Баум Ф. А., Орленко Л. П., Станюкович К. П., Чельшев В. П., Шехтер Б. И. Физика взрыва. — Изд. 2-е. — М.: Наука, 1975.
  17. Mader Ch. L. Numerical Modeling of Explosives and Propellants. — 2nd Ed. — New York: CRC Press, 1998.
  18. Титов В. М., Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // Физика горения и взрыва. — 1989. — Т. 25, № 3. — С. 117–126.
  19. Козырев Н. В., Голубева Е. С. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов из смесей тротила с гексогеном, октогеном и тэном // Физика горения и взрыва. — 1992. — Т. 28, № 5. — С. 119–123.
  20. Даниленко В. В. Фазовая диаграмма наноуглерода // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 4. — С. 110–116.
  21. Даниленко В. В. Особенности синтеза детонационных алмазов // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 104–116.
  22. Молодец А. М. Изохорно-изотермический потенциал алмаза // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 4. — С. 94–101.
  23. Ree F. H. Supercritical fluid phase separations: Implication for detonation properties of condensed explosives // J. Chem. Phys. — 1986. — V. 84, N 10. — P. 5845–5856.
  24. Grebenkin K. F., Taranik M. V., Zherebtsov A. L. Computer modeling of scale effects at heterogeneous HE detonation // 13th Intern. Symp. on Detonation, Norfolk, Virginia, USA, 23–28 July, 2006 — P. 496–505.
  25. Osawa E., Sasaki S., Yamanoi R. Deagglomeration of detonation nanodiamond // Ultrananocrystalline Diamond. Synthesis, Properties and Applications / O. A. Shenderova, D. M. Gruen (Eds). — 2nd ed. — Elsevier Inc., 2012. — Ch. 6.
  26. Kuznetsov V. I., Butenko Yu. V. Diamond phase transition at nanoscale // Ultrananocrystalline Diamond. Synthesis, Properties, and Applications / O. L. Shenderova, D. M. Gruen (Eds). — Norwich, New York: W. Andrew Publishing, 2006. — P. 405–475.
  27. Banard A. S. Self-assembly in nanodiamond agglutinates // J. Mater. Chem. — 2008. — V. 18. — P. 4038–4041.
  28. Козырев Н. В., Ларионов Б. В., Сакович Г. В. Влияние дисперсности октогена на синтез наноалмазов в детонационных волнах // Физика горения и взрыва. — 2008 — Т. 44, № 2. — С. 79–84.
  29. Ершов А. П. Ионизация при детонации конденсированных ВВ // Физика горения и взрыва. — 1975. — Т. 11, № 6. — С. 938–945.
  30. Мальков И. Ю. Коагуляция углерода в условиях нестационарных течений продуктов детонации // Физика горения и взрыва. — 1994. — Т. 30, № 5. — С. 155–157.
  31. Анисичкин В. Ф. О механизме выделения углерода при детонационном разложении веществ // Физика горения и взрыва. — 1994. — Т. 30, № 5. — С. 100–106.
  32. Анисичкин В. Ф. Результаты исследований механизма детонации тротила, гексогена и октогена методом изотопных индикаторов // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 5. — С. 96–103.
  33. Pichot V., Comet M., Risse B., Spitzer D. Detonation of nanodiamond explosive: New mechanistic model for nanodiamond formation // Diamond and Related Materials. — 2015. — N 54. — P. 59–63.

Поступила в редакцию 15/III 2016 г.