

И.Ю. Мальков

КОАГУЛЯЦИЯ УГЛЕРОДА В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТЕЧЕНИЙ ПРОДУКТОВ ДЕТОНАЦИИ

Качественно проанализирован процесс коагуляции углерода в условиях детонации вторичных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом. Сделан вывод, что существенное влияние на рост частиц углерода могут оказывать нестационарные течения продуктов детонации.

Образование частиц углерода — неотъемлемая часть детонационного превращения CHNO -взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом. Известно [1, 2], что конденсированные продукты детонации зарядов из тротил-гексогеновых композиций содержат как графитоподобные частицы различной морфологии, так и ультрадисперсные (20—200 А) частицы алмаза (УДА). Подробно строение детонационного углерода исследовано в [3].

Со структурной точки зрения графит имеет более сложное по сравнению с алмазом строение. Механизм образования графитоподобных частиц, вероятно, включает в себя процессы реконструкции, сшивки и взаимоупорядочения отдельных фрагментов. При этом, если образование и рост графитоподобных частиц может продолжаться на всех стадиях взрыва, то рост частиц алмаза должен происходить только за время существования высоких давлений, т.е. до заметного расширения продуктов детонации.

В работе [4] сделан вывод, что рост частиц алмаза осуществляется посредством быстрой коагуляции углеродных кластеров, а не в результате переноса отдельных атомов углерода к зародышам. Теоретически процесс диффузионно лимитированной коагуляции углерода (применительно к детонации вторичных ВВ) рассмотрен в [5], где решается уравнение Смолуховского с диффузионными константами, рассчитанными на основе статистической теории неравновесных процессов и уравнения Стокса — Эйнштейна. Показано, что для богатых углеродом ВВ коагуляция углерода является относительно медленной «реакцией», приводящей к уширению зоны энерговыделения в детонационной волне.

Один из важных результатов, относящихся к изучению образования алмазных частиц в условиях взрыва ВВ типа ТНТ — вывод о существовании ограничения роста частиц алмаза, причем его природа не связана с диффузионным ограничением [2]. Этот вывод следует из отсутствия зависимости между размером частиц УДА и размерами заряда [4]. Кроме того, расчеты [6] показывают, что за время химического превращения ВВ частицы алмаза должны успевать вырасти до существенно больших размеров, чем это наблюдается в эксперименте. Чтобы согласовать рассчитанные и экспериментальные кривые распределения алмазных частиц по размерам, авторы [7] усовершенствовали модель [5], введя в расчет принудительное ограничение роста частиц.

В работе [8] исследована алмазная фаза, содержащаяся в продуктах детонации (ПД) безводородного ВВ (бензотрифуроксана БТФ — $\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_6$). Показано, что в условиях детонации БТФ механизм образования частиц алмаза существенно отличается от изученного ранее. Продукты детонации БТФ имеют высокую температуру и попадают в область термодинамической стабильности жидкой фазы углерода. Это приводит к снятию ограничения роста частиц, существующего при синтезе из ВВ, обычно используемых для изучения синтеза алмаза. Так, в ПД БТФ обнаружены частицы алмаза, которые можно охарактеризовать как пористые микрокристаллы размером до 1 мкм. Анализ большого количества изображений, полученный с помощью электронного микроскопа, показал, что в образцах алмаза, исследо-

данного в [8], наиболее часто встречаются алмазные частицы с размером $\sim 2 \cdot 10^3 \text{ \AA}$.

Для определенности будем обозначать синтез алмаза из БТФ как высокотемпературный детонационный синтез (ВТДС), а в случае ВВ типа ТНТ, как детонационный синтез (ДС). Как видно, размеры алмазных частиц при ДС и ВТДС значительно отличаются. Оценим время, необходимое для того, чтобы частицы (капли) углерода выросли до размеров $\sim 2 \cdot 10^3 \text{ \AA}$.

Если по аналогии с [5, 7] предположить, что рост частиц происходит в режиме диффузионного броуновского движения сталкивающихся частиц, то

$$\langle V \rangle \approx \frac{kT}{\mu} N(0) \cdot t,$$

где $\langle V \rangle$ — средний объем частиц (в единицах объема первичных частиц); $N(0)$ — их концентрация, T и μ — температура и динамическая вязкость продуктов детонации.

Оценка вязкости ПД по приближенному выражению $\mu \approx \sqrt{mkT}/r_0^2$ (m и r_0 — масса и радиус молекул) дает значения $\mu \approx 10^{-2}$ Пз. Тогда, полагая $N(0) \approx 100^{22} \text{ см}^{-3}$ и учитывая, что частица размером в $2 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ содержит $\sim 7 \cdot 10^8$ атомов углерода, получим время роста $\approx 10^{-3}$ с.

Очевидно, что несмотря на наличие массивной ледяной оболочки в экспериментах [8], за столь большие времена ПД успевали значительно расширяться, что приводило к снижению давления и температуры до значений, соответствующих области термодинамической стабильности графита. Таким образом, коагуляция в режиме диффузионного броуновского движения сталкивающихся частиц слишком медленна и не позволяет объяснить формирование частиц алмаза обнаруженных в продуктах детонации БТФ [8].

Несколько более сильную зависимость среднего объема частиц от времени дает коагуляция в режиме свободномолекулярного броуновского движения частиц [9, 10]: $\langle V \rangle \sim \tau^{6/5}$, τ — безразмерное время. Однако этот режим реализуется при условии, что размер коагулирующих частиц много меньше длины свободного пробега в среде. Поскольку это условие будет приблизительно выполняться только на поздних стадиях разлета ПД, этот механизм коагуляции в данном случае также является не пригодным.

Известно, что коагуляция существенно ускоряется, если происходит в режимах турбулентной диффузии или сдвигового вязкого течения [11, 12]. В [10] показано, что в этом случае средний объем частиц экспоненциально зависит от длительности процесса, т.е. $\langle V \rangle \sim \exp(2t)$.

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).

Есть основания полагать, что поле скоростей продуктов детонации неоднородно. На стадии детонационного превращения отличие в скоростях микрообъемов ПД может быть 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 и на ранних стадиях расширения ПД при взаимодействии волн 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 [11] для коагуляции в изотропном турбулентном сдвиговом течении. Тогда, согласно [10, 11], имеем

$$\langle V \rangle \approx \exp \left[2 \cdot 1,3 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} r_0^3 N(0) \cdot t \right],$$

где ϵ — локальная скорость диссипации энергии; ν — кинематическая вязкость; r_0 — начальный радиус частиц; $N(0)$ — их концентрация.

Положим, как и в [11], $\epsilon \approx u^3/l$, 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 ω — в данном случае, содержание углерода в ПД, ρ — плотность частиц углерода.

Тогда, полагая $u \approx 5 \cdot 10^3$ см/с, $l \approx 5 \cdot 10^{-3}$ см, $\omega \approx 0,3$ г/см³, $\nu \approx 0,5 \cdot 10^{-2}$ см²/с и $\rho \approx 3$ г/см³, 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, приведенные в [12], и задаваясь разумными скоростями сдвига.

Следует отметить, что рост частиц углерода в условиях детонации является сложным, зависящим от многих параметров процессом и вряд ли описывается какой-то конкретной моделью коагуляции. Поэтому сделанные выше оценки не претендуют на физическую строгость и преследуют лишь цель продемонстрировать возможность существенного влияния нестационарных течений ПД на процесс коагуляции углерода. В случае ДС, когда существует ограничение роста алмазных частиц, время их роста мало и наличие нестационарных течений продуктов детонации слабо сказывается на конечный результат процесса коагуляции углерода. С повышением температуры и переходом к ВТДС они могут оказывать существенное влияние.

Дальнейшее изучение образования частиц алмаза, в частности при детонации зарядов БТФ различного диаметра, на наш взгляд, помогут в будущем уточнить механизм их роста.

Автор благодарен В.М. Титову за просмотр работы в рукописи.

Работа выполнена при частичной поддержке Международным Научным Фондом (фондом Сороса).

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, № 5. — 100 с.
2. Greiner N. Roy, Phillips D.S., Johnson J.D. et al. Diamonds in detonation soot // Nature. — 1988. — 333. — P. 440—442.
3. Kuznetsov V.L., Mal'kov I.Yu., Chuvilin A.L. et al. Effect of explosion conditions on the structure of detonation soots: ultra disperse diamond and onion carbon // Carbon (accepted for publication, manuscript #285).
4. Titov V.M., Anisichkin V.F., Mal'kov I.Yu. Synthesis of ultrafine diamonds in detonation waves: Prepr. Papers 9th Symp. (Int.) on Detonation. Portland: 1989. — P. 175—183.
5. Shaw M.S., Johnson J.D. Carbon clustering in detonations // J. Appl. Phys. — 1987. — 62, № 5. — P. 2080.
6. Greiner N.R., Hermes R. Chemistry of detonation soot: diamonds, graphite, and volatiles // Prepr. papers. 9th Symp. (Inter.) on Detonation. — Portland, 1989. — P. 522—527.
7. Ершов А.П., Куперштох А.Л. Образование фрактальных структур при взрыве // Письма в ЖТФ. — 1990. — 16, № 3. — С. 42—46.
8. Мальков И.Ю., Филатов Л.И., Титов В.М. и др. Образование алмаза из жидкой фазы углерода // ФГВ. — 1993. — 29, № 4. — С. 131—134.
9. Lai F.S., Friedlander S.K., Pich J., Hidy G.M. The Selfpreserving particle size distribution for Brownian coagulation in the free-molecule regime // J. Coll. Interface Sci. — 1972. — 39, N 2. — 395.
10. Lushnikov A.A. Evolution of coagulating Systems // J. Coll. Interface Sci. — 1973. — 45, N 3. — 549 p.
11. Saffman P.G., Turner J.S. On the collision of drohs in turbulent clouds // J. Fluid Mech. — 1956. — 1, N 1. — 16 p.
12. Wang C.S., Friedlander S.K. The Selfpreserving particle Size distribution for coagulation by Brownian mition. Small particle slip correction and simultaneous shear flow // J. Coll. Interface Sci. — 1967. — 24. — 170 p.