

# РОСТ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ В ВОЛНЕ ДЕТОНАЦИИ

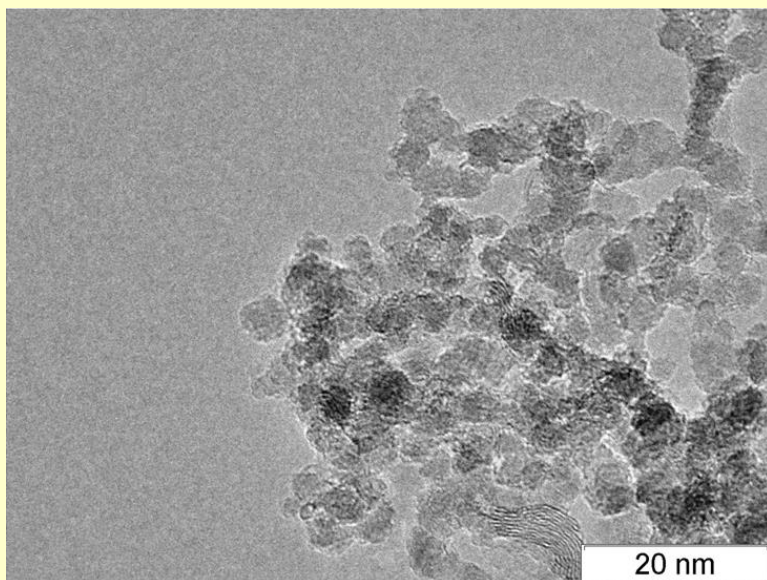
*Ершов А.П., Анисичкин В.Ф.*

*Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск*

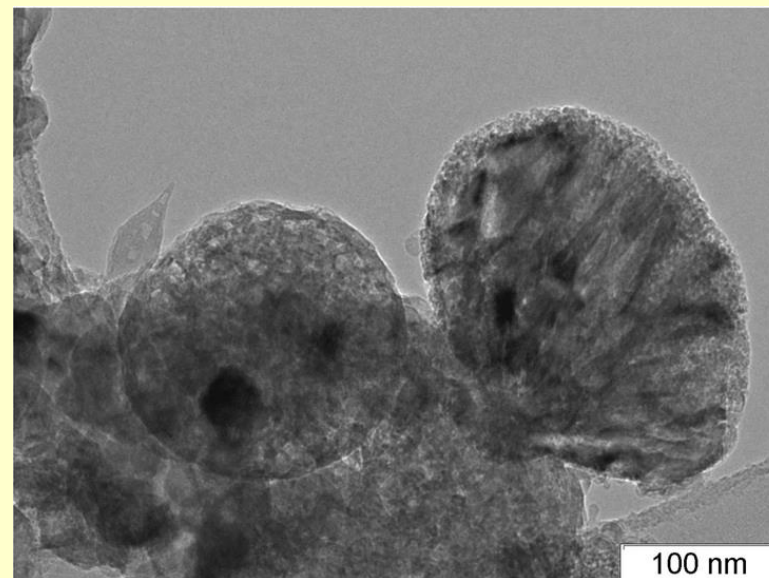
2 типа ВВ:

| «Обычные», C <del>H</del> NO | Безводородные, CNO                 |
|------------------------------|------------------------------------|
| TNT, RDX, TNT/RDX, ...       | BTF $C_6N_6O_6$ , DNTF $C_6N_8O_8$ |

*Волков К.В., Даниленко В.В.,  
Елин В.И., 1963: ОКР  $\approx 5$  нм*



*Мальков И.Ю., Филатов В.И., Титов  
В.М., Литвинов Б.В и др., 1993:  
BTF: ОКР  $\approx 30$  нм, «комки»  $\approx 200$  нм*



# УРАВНЕНИЯ СМОЛУХОВСКОГО

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K(i, j) n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} K(i, k) n_i$$

$i, j, k$  – атомов в частице,  $n$  – концентрации

Броуновская коагуляция: линейный рост (ядро  $K \approx \text{const.}$ )

$$\frac{dM}{dt} \approx \frac{4kT}{3\eta} n_0 = \frac{1}{\tau_B}$$

$M$  – средняя масса частицы  
 (в единицах массы атома С)  
 $\eta$  – вязкость,  
 $\tau_B$  – характерное время броуновской коагуляции

$\tau_B \cong 2 \cdot 10^{-6}$  мкс,  $M \cong 10^6$  атомов для  $t \cong 2$  мкс (20 – **30 нм**)

**ТГ:**  $\cong 10^4$  атомов, ОКР  $\cong 5$  нм, много меньше, чем по расчету.

Что-то мешает расти...

**БТФ:** ОКР **30 нм**, как в расчете, но есть «комки» существенно крупнее,  
 что-то ускоряет их рост.

# ЧТО МОЖЕТ УСКОРЯТЬ?

Мальков И.Ю., Филатов В.И., Титов В.М., Литвинов Б.В. и др., 1993:  
Образование алмаза из жидкой фазы углерода (детонация БТФ)

Мальков И.Ю., 1994: **микротурбулентность**, сдвиг?

Зерно ВВ  $\approx 50$  мкм,  $\Delta u = 50$  м/с  $\Rightarrow$  по оценке, рост 200 нм за 3 мкс

Турбулентное ядро коагуляции:  $K(i, j) = A(i^{1/3} + j^{1/3})^3 \propto M$ :

$$\frac{dM}{dt} = \frac{M}{\tau}: \quad \text{экспоненциальный рост}$$

$$\text{Saffman \& Turner, 1956:} \quad K(i, j) = \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon}{15\nu}} (r_i + r_j)^3$$

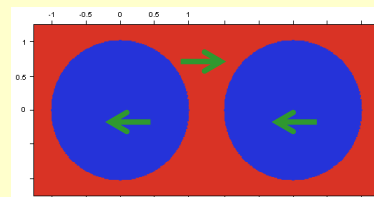
$\varepsilon$  — скорость диссипации энергии,  $\nu$  — кинемат. вязкость,  $r$  — радиусы

$$\tau_T = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \cong 100 \text{ нс} \quad \begin{array}{l} \tau_T \text{ — время турбулентной коагуляции,} \\ \alpha \text{ — объемная доля частиц} \end{array}$$

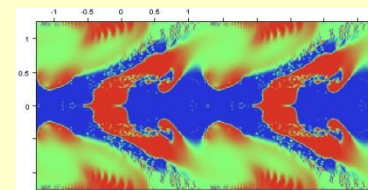
Время развития  
турбулентности:  
**Не успевает.**

$$Re = l \Delta u / \nu \sim 5000$$

$$\frac{3\Delta u}{l} \approx 3 \text{ мкс}$$



$\Rightarrow$   
 $t = 3$



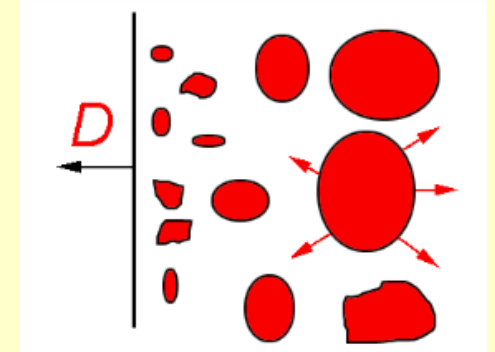
Медведев Д.А., Ершов А.П.,  
Янилкин Ю.В., 2004

# СДВИГ

*Von Smoluchowski, 1917:*  $K(i, j) = \frac{4}{3} \Gamma (r_i + r_j)^3, \quad \frac{dM}{dt} \cong \frac{M}{\tau_S}$

Градиент скорости:  $\Gamma = \frac{\partial u_x}{\partial y}$

$\Gamma^{-1}$  это время реакции, идущей из горячих точек. Этот же процесс генерирует микросдвиги на микронном масштабе.

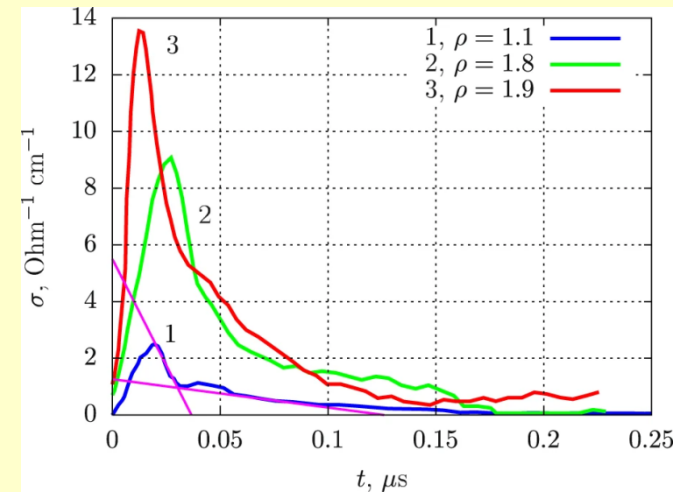


Время сдвиговой коагуляции:  $\tau_S = \frac{1}{2\alpha\Gamma} \cong 100 \text{ нс},$  если  $\frac{1}{\Gamma} = 20 \text{ нс}$

Расширение замедляет рост:

$\frac{dM}{dt} \propto \frac{V_0}{V}$  Цилиндр: разлет по радиусу

$\frac{V}{V_0} \cong \left(1 + \frac{t}{\tau_H}\right)^2, \quad \tau_H \cong \frac{R}{c}$  гидродинамическое время (мкс)

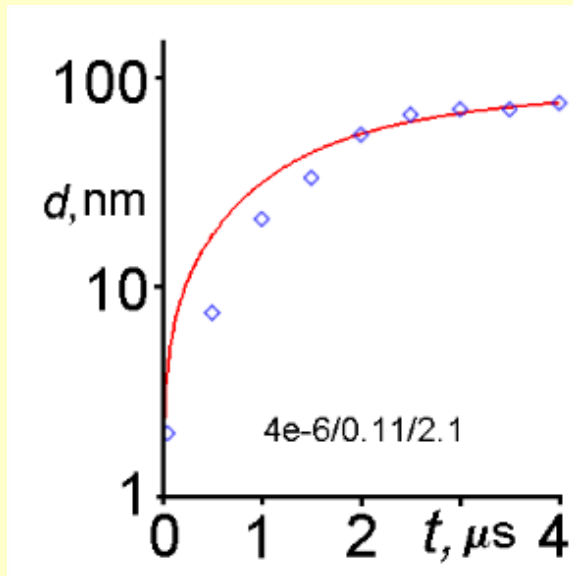


Satonkina N.P., Ershov A.P.  
et al., 2018

# СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Модельное уравнение: 
$$\frac{dM}{dt} = \frac{V_0}{V} \cdot \left( \frac{1}{\tau_B} + \frac{M}{\tau_S} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right)$$

$\tau_B, \tau_S, \tau_H$  — подбираемые константы ( $\approx 10^{-6}, 10^{-1}, 1$  мкс)



Точки — эксперимент МУРР  
БТФ,  $\varnothing$  20 мм

*Ten K.A., Titov V.M., Prueel E.R. , et al. 15th Symp. (Internat.) on Detonation. 2014.*

Грубый учет контраста:  
Вначале ( $\sim$  первая мкс) допустимо отклонение в 1.5 – 2 раза

$$\tau_B = 4 \cdot 10^{-6} \text{ мкс,}$$

$$\tau_S = 0.11 \text{ мкс,}$$

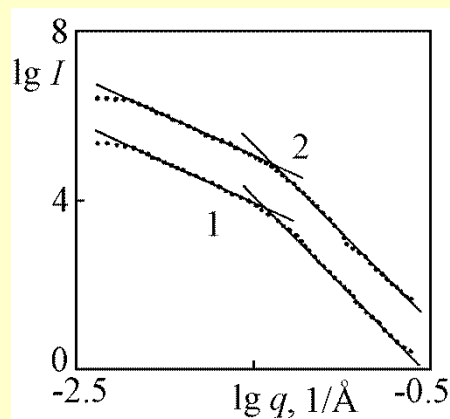
$$\tau_H = 2.1 \text{ мкс}$$

Все три времени совпадают с ожидаемыми ( $\tau_B$  — в пределах двоичного порядка).

Сдвиговой механизм подходит.

# РОСТ В ОБЫЧНЫХ ВВ

Ограниченная коагуляция  $\Rightarrow$  фракталы  $\Rightarrow$  аэрогель



*Ершов А.П., Куперштох А.Л., Коломийчук В.Н. Образование фрактальных структур при взрыве. Письма в ЖТФ, 1990. Т.16, № 3. С. 42–46.*

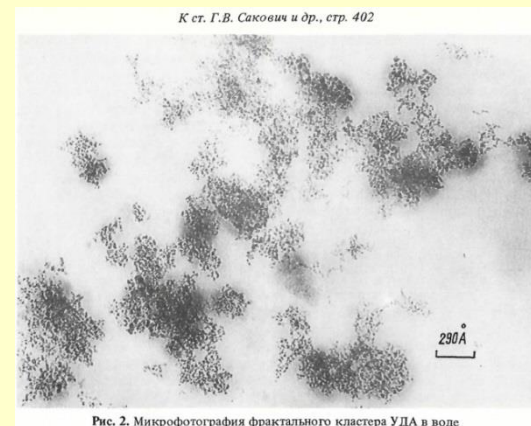


Рис. 2. Микрофотография фрактального кластера УДА в воде

*Сакович Г.В. , Губаревич В.Д., Бадаев Ф.З. и др. Агрегация алмазов, полученных из взрывчатых веществ Доклады АН СССР, 1990. Т.310, №2. С. 402–404.*

*Sorensen C.M., Hageman W.B., Rush T.J., et al. Aerogelation in a flame soot aerosol // Phys.Rev. Lett. 1998. 80, N8. P. 1782*

$C_2H_2$  in air

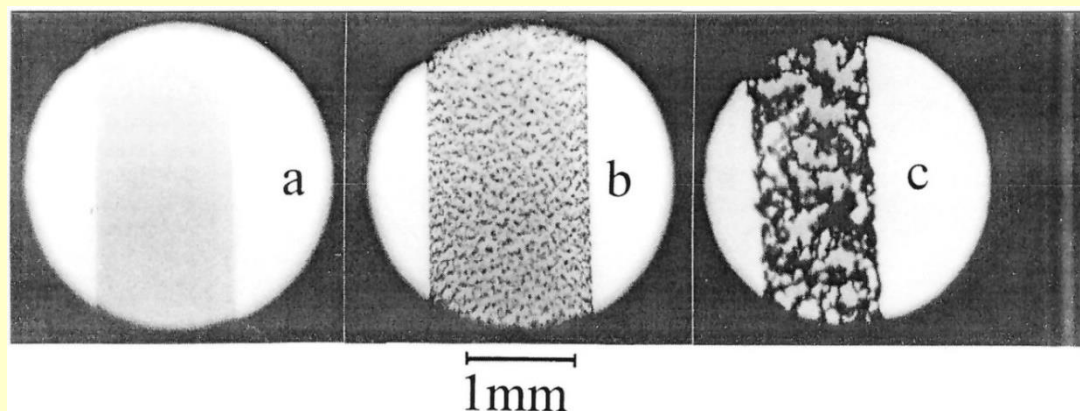
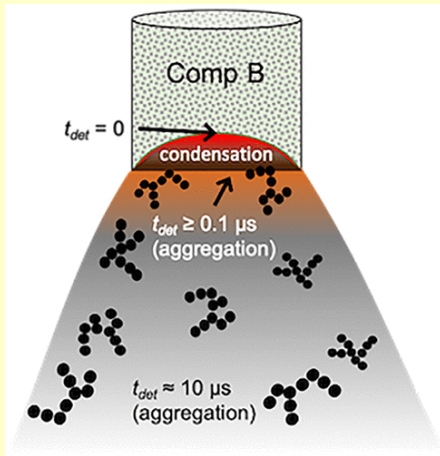


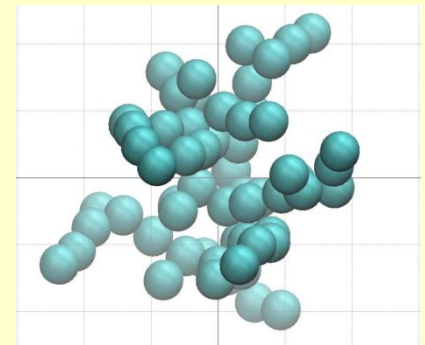
FIG. 2. Microsecond photographs of soot aerosol at a height above burner of 10 cm for acetylene flow rates of (a)  $0.83 \text{ cm}^3/\text{s}$  (b)  $1.7 \text{ cm}^3/\text{s}$ , and (c)  $3.4 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

Через 30 лет после этих предсказаний:



*Hammons J.A. , Nielsen M.H. , Bagge-Hansen M., et al.*  
Submicrosecond Aggregation during Detonation Synthesis of Nanodiamond // The Journ. Phys. Chem. Letters. – 2021. – Vol. 12 (22). – P. 5286–5293.

*Рубцов И.А.* Двухстадийная модель конденсации углерода при детонации конденсированных взрывчатых веществ // Сибирский физический журнал. – 2022. – Т. 17, № 2. – С. 48–55.

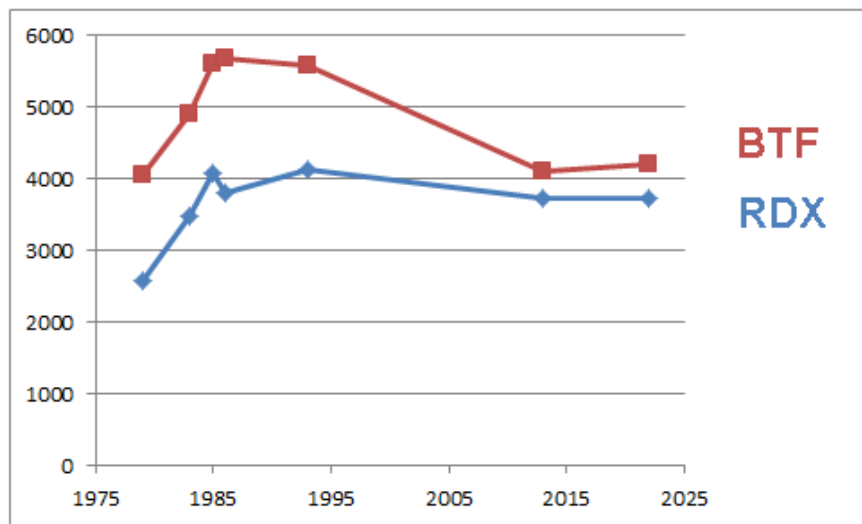


Парадокс: медленный рост частиц при ограниченной коагуляции возможен из-за разлета: гель рвется на  $\approx 100$  нм агрегаты, довольно прочные (*Krüger et al.* 2005)

# ПРИЧИНЫ РАЗЛИЧИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ:

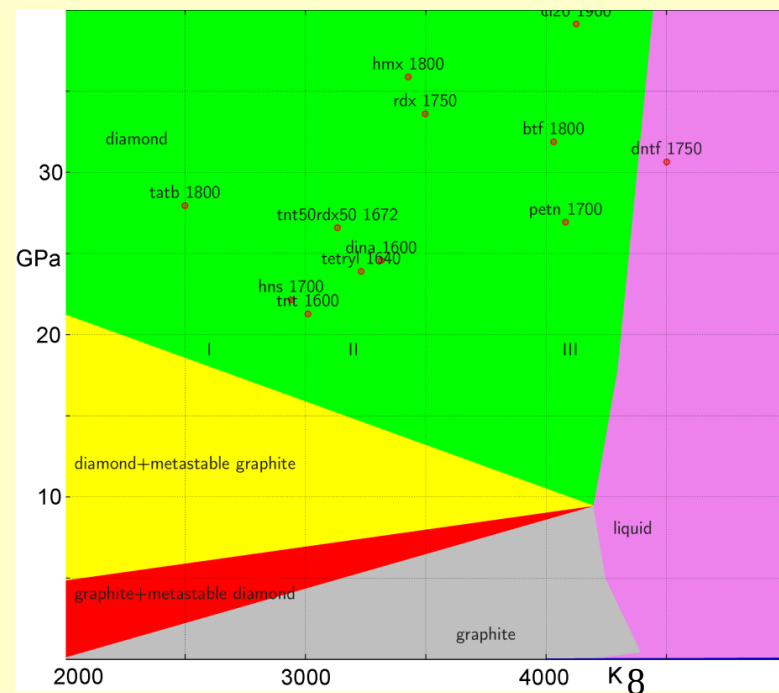
8

## 1. Высокая температура при взрыве БТФ?



$P$  и  $D \approx$  совпадают, но  $T$  и состав согласуются плохо.  
По последним данным, (Долгобородов и др.)  
разница BTF и RDX не велика, сомнения остаются.

|             | N <sub>2</sub> | CO  | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | C <sub>s</sub> | T    |
|-------------|----------------|-----|-----------------|------------------|----------------|------|
| Pruel: RDX  | 35             | 9   | 16              | 29               | 11             | 3800 |
| Tanaka: RDX | 33             | 0.6 | 16              | 33               | 16             | 3488 |
| Pruel: BTF  | 34             | 24  | 25              | 0                | 17             | 4100 |
| Tanaka: BTF | 33             | 8   | 29              | 0                | 30             | 4940 |



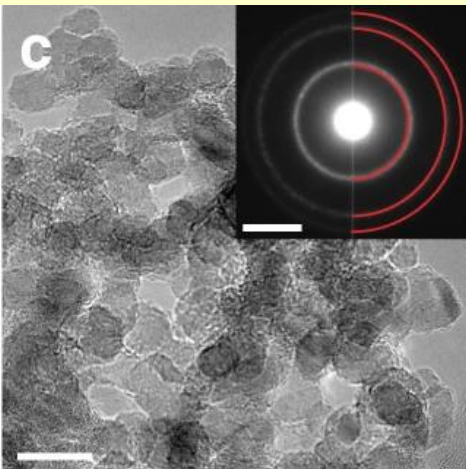
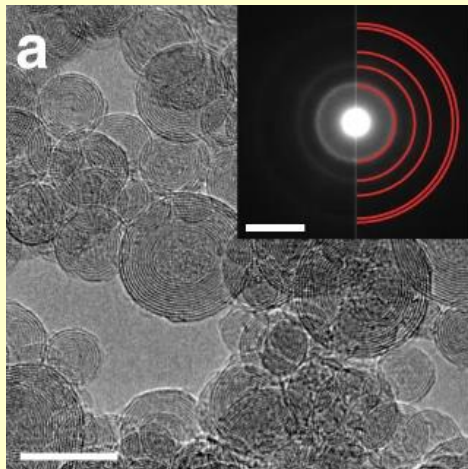
## 2. Влияние групп, содержащих Н?

В сохраненном после взрыва материале почти каждый поверхностный атом углерода связан с гетероатомом. Среди этих загрязнений преобладают атомы водорода.

Если присутствует вода, то ее молекул много, больше, чем атомов углерода. При конденсации **углерода** воды с избытком хватит, чтобы оккупировать поверхность частиц.

Но тогда непонятно, почему вода не останавливает коагуляцию гораздо раньше, например на 2 нм.

DNTF



ТГ

Скорее все же температура?

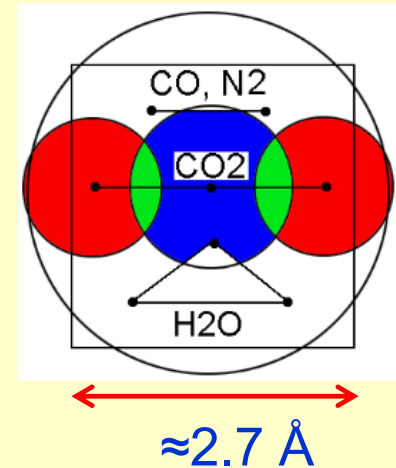
Идеальные шарики в **DNTF**  
*Bagge-Hansen M. et al., 2019*

# ТЕПЛОЕМКОСТЬ

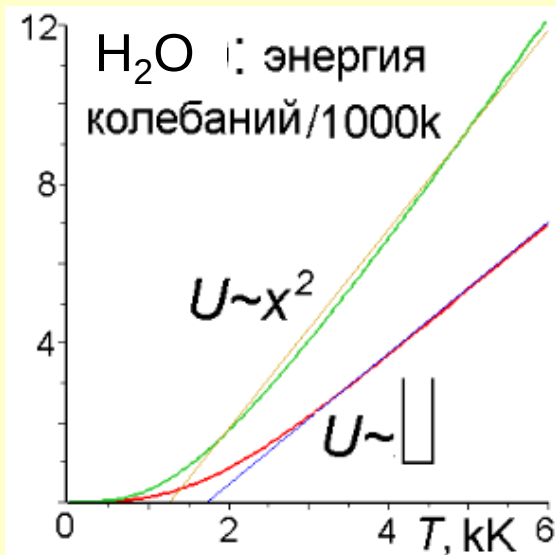
Температуру БТФ надо повысить ненамного. При высокой плотности БТФ:

- 1) возрастают частоты колебаний молекул;
- 2) растет степень ангармоничности.

Оба фактора снижают  $C \Rightarrow$  увеличивают  $T$ .

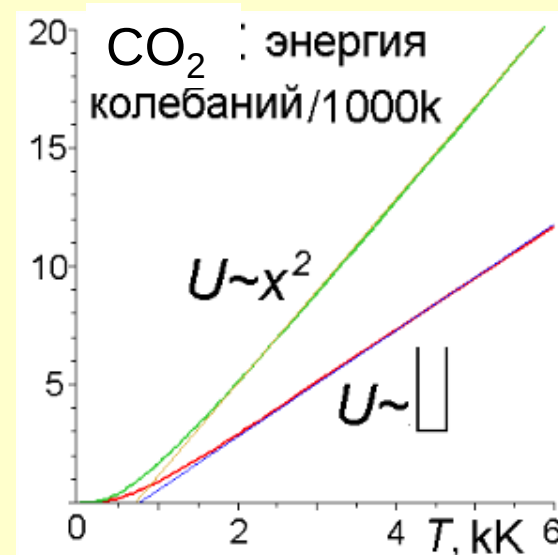


Сравнение «гармонической» и прямоугольной ям:  $\Delta T \approx 1000 \text{ K}$



$$\frac{k}{2}(5T - 6.3)$$

$$\frac{k}{2}(3.3T - 5.7)$$



$$\frac{k}{2}(7.8T - 5.5)$$

$$\frac{k}{2}(4.5T - 3.4)$$

На основе «традиционного» подхода к задаче, **без учета механизма детонационного разложения ВВ, без последовательности образования углеродных частиц, без учета поведения кристаллических алмазных частиц во фронте детонации можно предполагать следующее:**

В безводородных ВВ типа Т/Г быстро образуются  $\approx 5$  нм частицы, из них формируется фрактальный аэрогель. При разлете среды гель разрывается на агрегаты размером  $\sim 100$  нм. Но «сдвиговая модель» почему-то не работает...

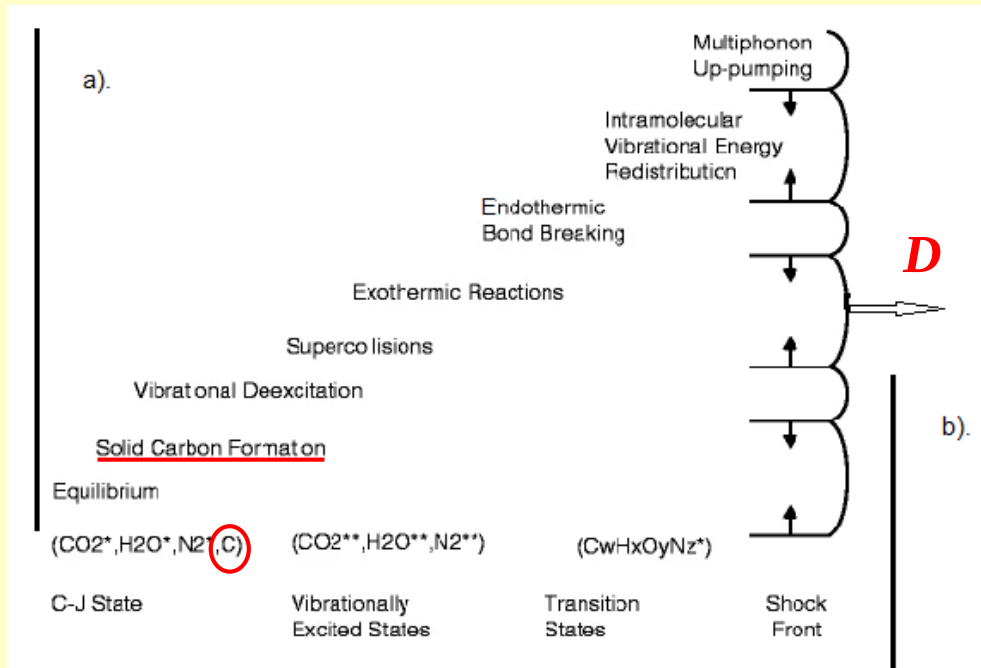
В БТФ динамика роста удовлетворительно согласуется с моделью броуновско-сдвиговой коагуляции. За время  $\approx 2$  мкс вместо фракталов образуются 20–40 нм плотные частицы, далее они слипаются в довольно компактные  $\sim 100$ –200 нм «комки».

Особенность БТФ, **предположительно**, связана с повышенной температурой. Некоторую роль может играть отсутствие водородсодержащих «загрязнений».

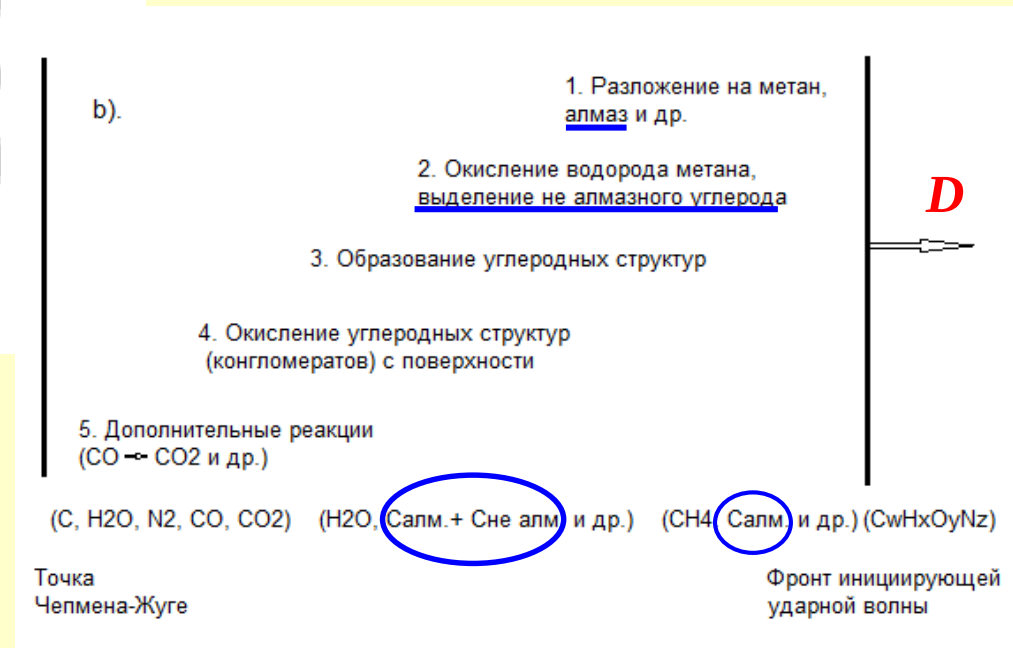
**Вывод: Вопросы остаются. Для решения задачи необходимо более строгое и глубокое её рассмотрение.**

# ВРЕМЯ НАЧАЛА, МЕХАНИЗМ, ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ

12



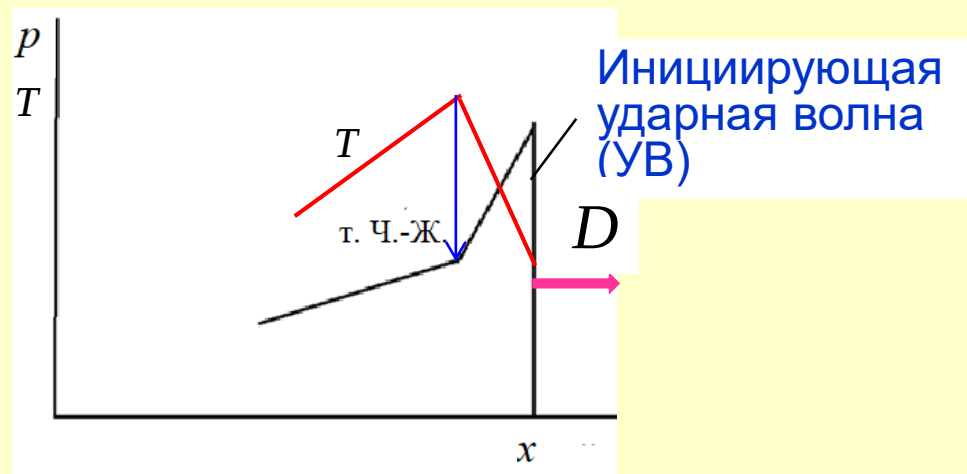
По «классической» модели:  
Образование твердого углерода на  
**последней стадии** детонационного  
разложения (*Tarver C. M.*, 2018).



Основные стадии детонационного  
разложения ВВ: Выделение свободного  
углерода на **начальных стадиях**  
(*Анисичкин В.Ф. и др.*, 1989-2023)

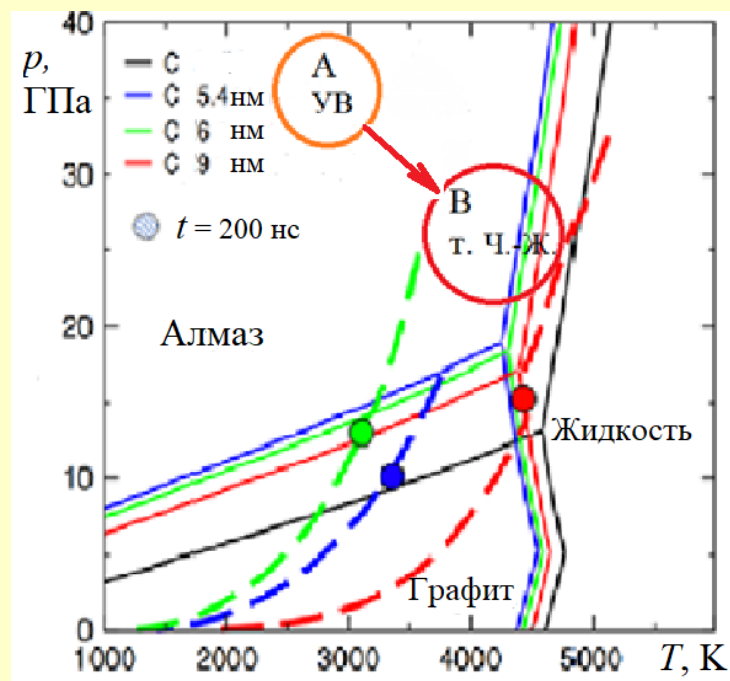
# ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА УГЛЕРОДА ТЕМПЕРАТУРА ДЕТОНАЦИИ ВВ

Образование алмазных частиц происходит на начальных стадиях до выделения основной энергии детонационного разложения и до повышения температуры среды до максимальных значений.



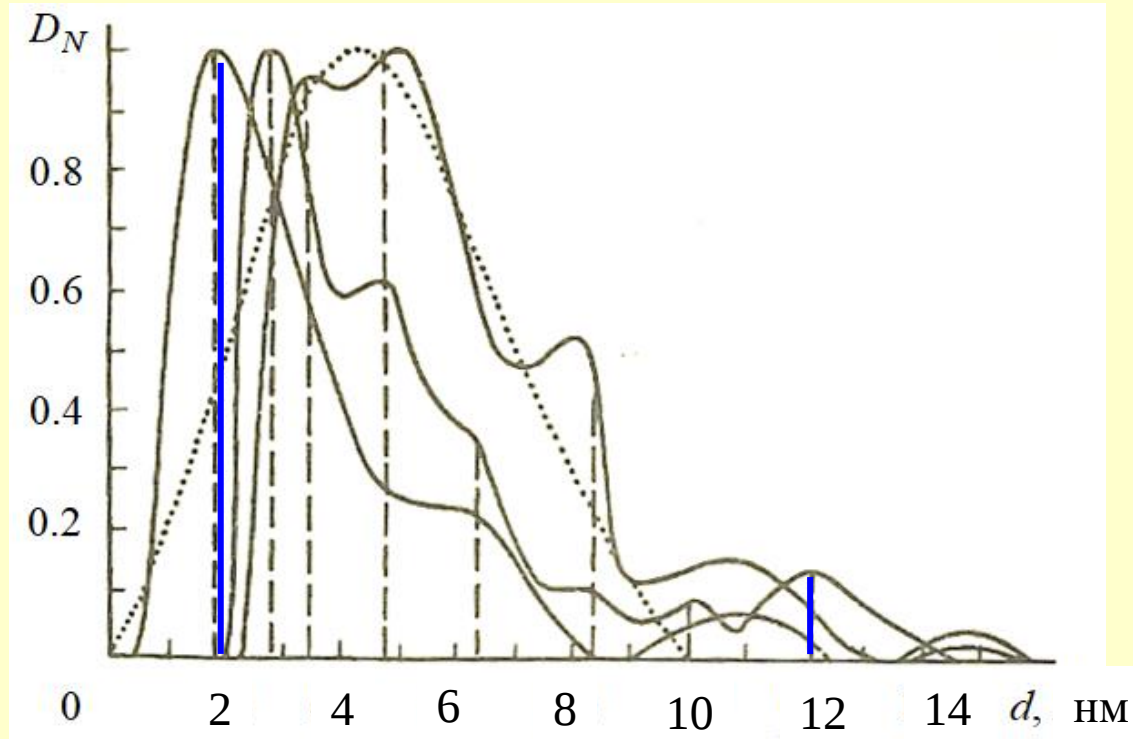
В большинстве случаев обнаруживается структура с «химпиком».

В точке Ч.-Ж. окончание химических реакций, максимальная температура, и начинается адиабатическая разгрузка ПД с падением давления и температуры.



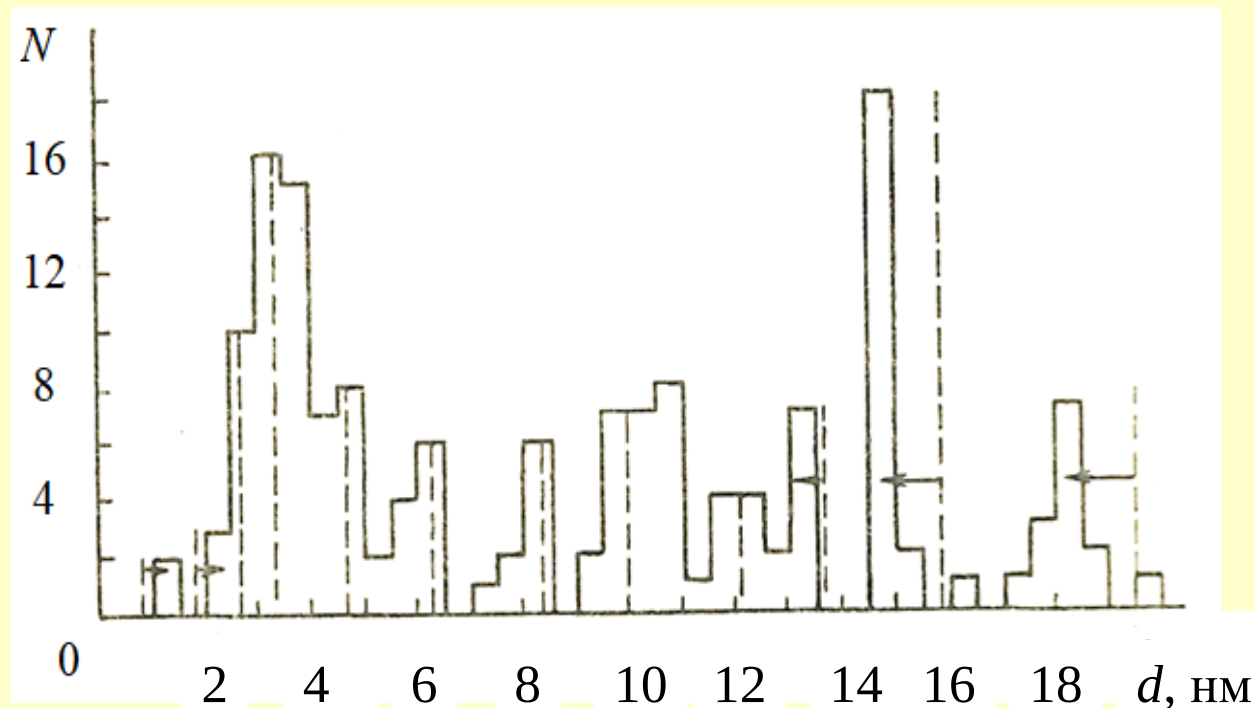
**Фазовая диаграмма углерода.** Адиабаты для HNS, Comp B (ТГ) и DNTF (синие, зеленые и красные пунктирные линии соответственно), рассчитанные с использованием термохимического моделирования (*Bagge-Hansen et al.*, 2019).

# ПРИМЕРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ЧИСЛА ЧАСТИЦ АЛМАЗА ПО РАЗМЕРАМ В ПРОДУКТАХ ВЗРЫВА



- Кривые распределений частиц по размерам: сплошные линии – эксперимент, точечная линия – расчет в предположении жидко капельной коалесценции.
- Например: два выделенных размера – 2 нм и 12 нм.
- **Примечание:** вид кривых, близкий к логарифмически-нормальному с крутым передним фронтом, говорит о росте частиц **преимущественно за счет объединения.**

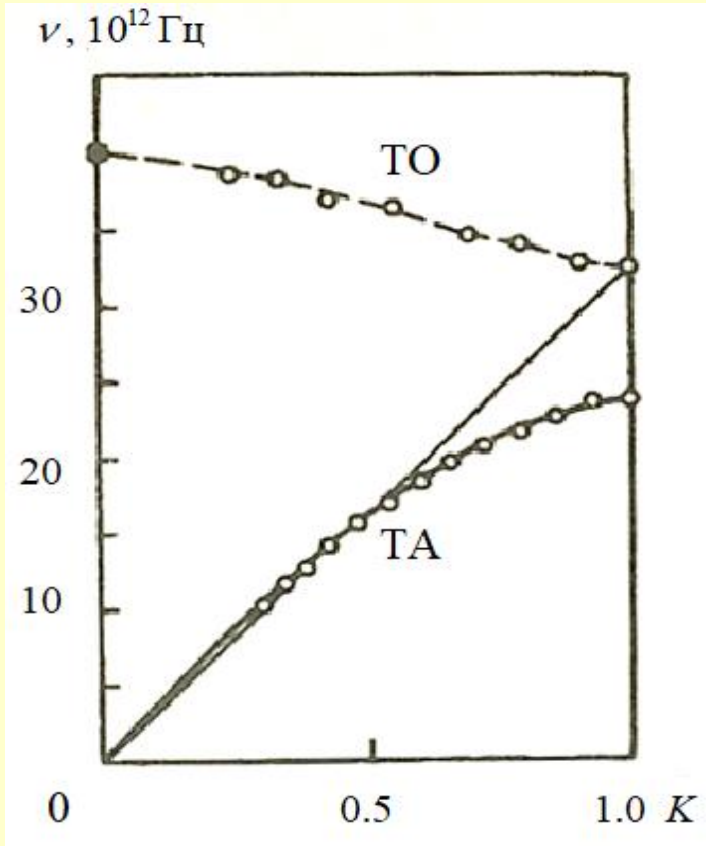
Наиболее часто встречающиеся размеры частиц алмаза в продуктах детонации и в продуктах ударно-волнового разложения органических веществ.



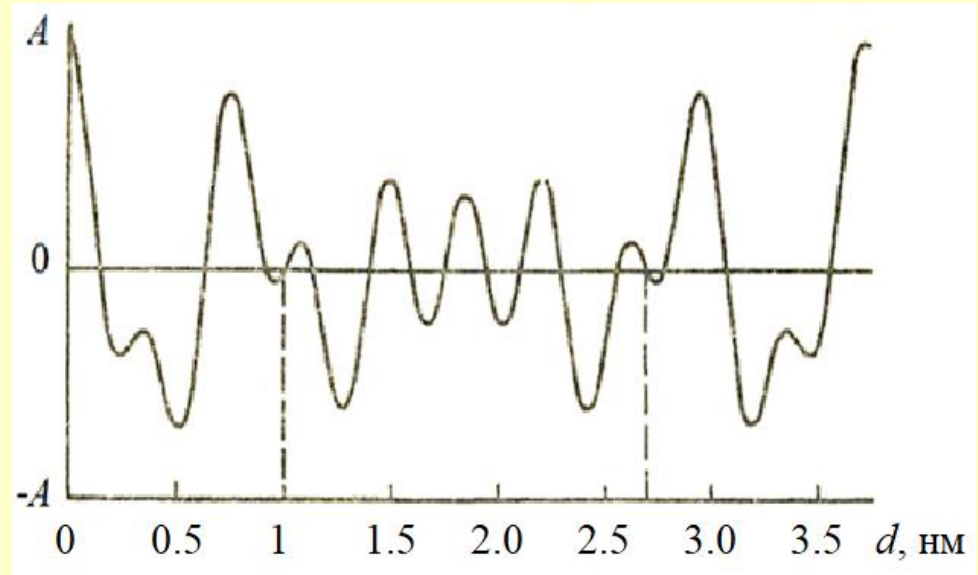
- Распределение  $N$  - числа образцов продуктов взрыва с наиболее вероятными размерами частиц, построенное по продуктам взрыва разных по составу ВВ и разных органических наполнителей в насыпные ВВ (метод SAXS и «вручную»).
- Более вероятные размеры частиц можно объяснить их ростом в твердом кристаллическом состоянии, так как выделенные размеры кратны постоянной решетки кристалла алмаза ( $\approx 3.7 \text{ \AA}$ ).

# КОЛЛЕКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ АЛМАЗНЫХ РЕШЕТОК ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ

16



Экспериментальные дисперсионные зависимости частот  $\nu = \omega/2\pi$  оптических и акустических фононов от волнового вектора  $K$  [Киттель, 1978].



Интерференционная зависимость от размеров частиц амплитуд поперечных смещений атомов в месте соударения частиц. Штриховые линии – расчетные выделенные размеры частиц.

Дисперсионные зависимости для поперечных акустических фононов обладают тем свойством, что волны длиной около  $4a$  ( $K = 0.5$ ) и более имеют большую групповую скорость, чем коротковолновые, но имеют фазовую скорость  $v_s$ , равную фазовой скорости оптических фононов с  $\lambda = 2a$  ( $v_s = \omega/K$ ).

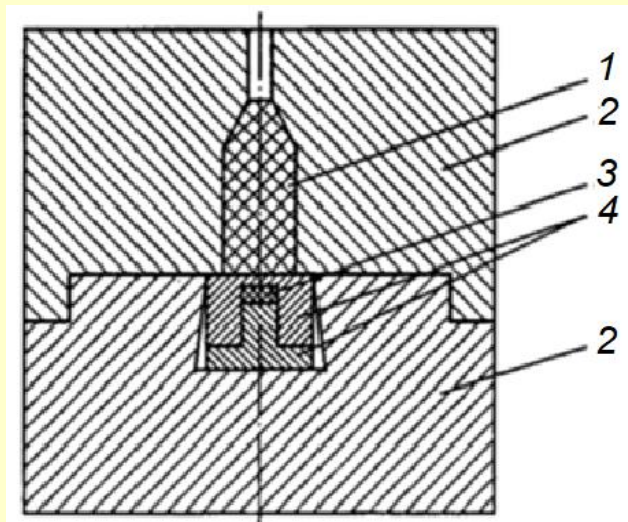
Эти особенности дисперсионных зависимостей позволяют рассчитать размеры частиц, при которых амплитуды поперечных смещений атомов в месте соударения благодаря резонансным эффектам будут максимальны. Такие резонансы имеют место при удвоенных размерах частиц, кратных длинам акустических волн, попадающих в резонанс с поперечными (ТО) колебаниями с  $\lambda = 2a$ . Следовательно, при определенных размерах частиц, благодаря резонансным эффектам, приводящим к существенно большим поперечным смещениям атомов, выбивающим их из решетки, может происходить слияние (коалесценция) твердых частиц, так как из-за появления новых связей и выделения энергии произойдет лавинообразное объединение кристаллических решеток частиц.

Благодаря этому эффекту, частиц алмаза соответствующего размера в продуктах взрыва будет меньше, чем частиц других размеров. С другой стороны, в случаях, когда в результате интерференции стоячих волн и отраженных акустических колебаний смещение атомов в месте соударения будет минимальным, частицы алмаза проявят эффект твердой поверхности, то есть слияния не произойдет, и частица могут слипаться, но сохранит свой размер. Очевидно, что частиц таких размеров в продуктах взрыва будет относительно больше.

Чем крупнее алмазные частицы, тем менее проявляются резонансные эффекты при столкновениях частиц. Поэтому рост частиц за счет «слияния» прекращается ( $\sim 20\text{-}30$  нм?).

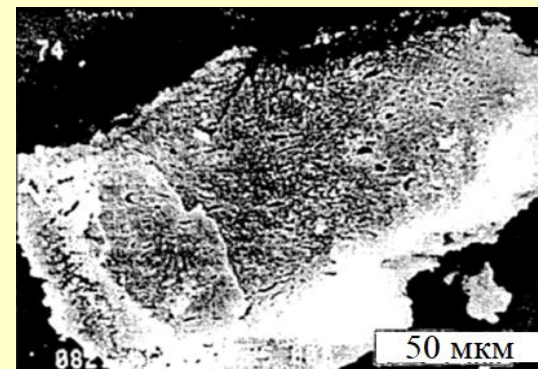
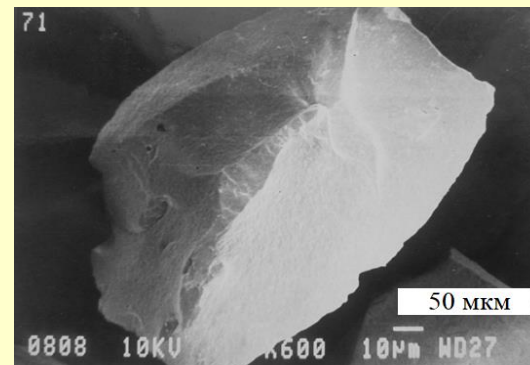
Процесс во многом случайный и зависит от параметров и числа столкновений частиц

# ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ТВЕРДОФАЗНОЙ КОАЛЕСЦЕНЦИИ АЛМАЗНЫХ НАНОЧАСТИЦ



Сборка для компактирования наноалмазов:

**1** - окфол (флегматизированный октоген, прессованный), **2** - металлическая оболочка, **3** - образец НА, **4** - металлическая ампула.



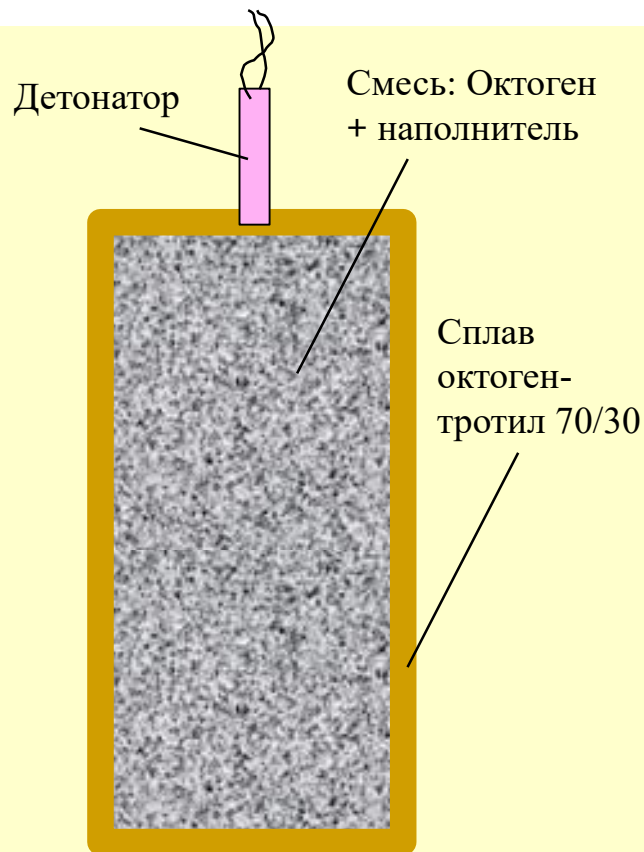
По прочности осколки компакта в среднем **соответствуют алмазам марки АС2**.  
Следов графитизации в полученных компактах не обнаружено.

Часть фрагментов компакта, очевидно, не имеют и внутренних дефектов, которые были бы видны на поверхностях разломов, и можно предположить, имеют более высокую плотность, чем в среднем.

(На нижнем снимке пример частицы при «стандартном» методе компактирования.)

# РОЛЬ ВОДОРОДА

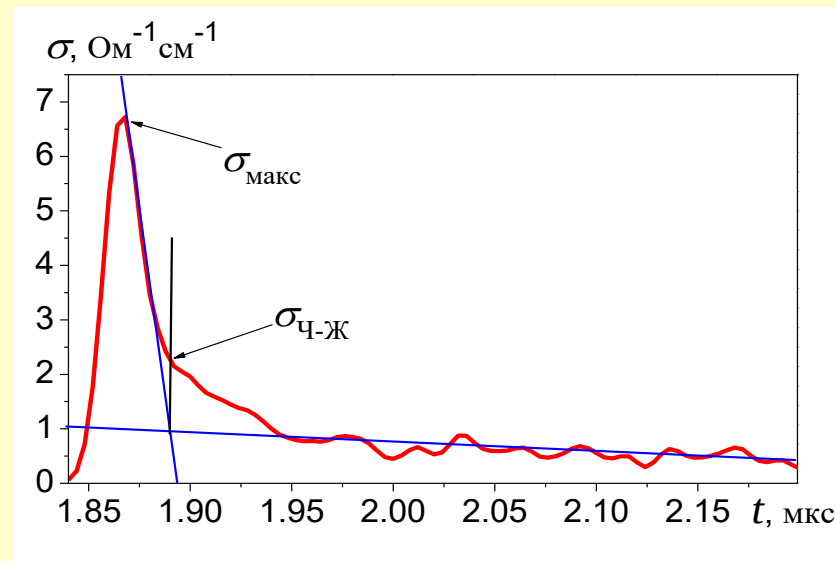
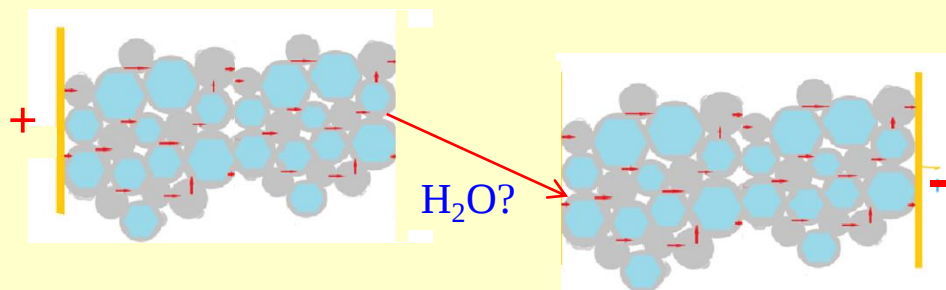
Ударно-волновое разложение органических (невзрывчатых) наполнителей в насыпной октоген с образованием наноалмаза



| Вещество наполнитель             | $C_{HA}/C_{\Sigma}$ |
|----------------------------------|---------------------|
| Бензол ( $C_6H_6$ )              | 0.55                |
| Ацетон ( $C_6H_6O$ )             | 0.58                |
| Парафин ( $C_{14}H_{30}$ )       | 0.09                |
| Гексан ( $C_6H_{14}$ )           | 0.16                |
| Этанол ( $C_2H_6O$ )             | 0.34                |
| Пентанол ( $C_5H_{12}O_2$ )      | 0.19                |
| Циклогексанон ( $C_6H_{10}O$ )   | 0.38                |
| Уксусная кислота ( $C_2H_4O_2$ ) | 0.54                |
| Аллиловый спирт ( $C_3H_6O$ )    | 0.55                |
| Глицерин ( $C_3H_8O_3$ )         | 0.35                |

$C_{HA}$  – масса алмазной фазы в продуктах взрыва.  
 $C_{\Sigma}$  – суммарный выход конденсированных форм углерода.

# МЕХАНИЗМ УГЛЕРОДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПРОВОДИМОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО ФРОНТА (как подтверждение предложенного механизма детонации)



1. В «обычных» ВВ образование алмазной фазы и метана.
2. Окисление водорода метана – образование неалмазного проводящего углерода, оседающего на поверхности алмазных частиц и в виде отдельных частиц. (Практически весь углерод ВВ в свободном состоянии.)
3. Перемешивание углеродных алмазных и неалмазных частиц. Образование углеродных конгломератов. Добавку к общей фоновой проводимости среды **определяет общий объем конгломератов и несущественно алмазное непроводящее ядро отдельных частиц.**

[**Anisichkin V.F., Satonkina N.P., Kashkarov A.O.** Investigation of dense explosives detonation chemistry by labeled carbon atoms and conductivity measurements // Sixteenth International Detonation Symposium. Cambridge, Maryland. 2018. P. 769-775].

Пример: Механизм детонационного разложения смеси тротил/гексоген. Основные стадии.



Фронт инициирующей ударной волны

|                                                                                                                                                                                                                                                                              |   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| В инициирующей УВ происходит частичное разложение ВВ с образованием метана и <u>алмазной фазы</u> углерода.<br>Рост алмазных частиц за счет объединения.                                                                                                                     | 1 |
| Окисление водорода метана и выделение дополнительно <u>неалмазного углерода</u> , с оседанием на алмазных частицах и с образованием отдельных частиц. Это останавливает рост алмазных частиц за счет объединения.<br>(В безводородных ВВ рост алмазных частиц продолжается.) | 2 |
| Перемешивание углеродных частиц (алмазных и неалмазных).<br>Образование углеродных конгломератов, в БТФ прочных «комков».                                                                                                                                                    | 3 |
| Окисление углеродных конгломератов с поверхности до $\text{CO}$ и $\text{CO}_2$                                                                                                                                                                                              | 4 |
| Дополнительные реакции в волне разгрузки, образование неалмазного углерода ( $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ и др.). Окисление и «отжиг» алмазной фазы во взрывной камере.                                                                               | 5 |

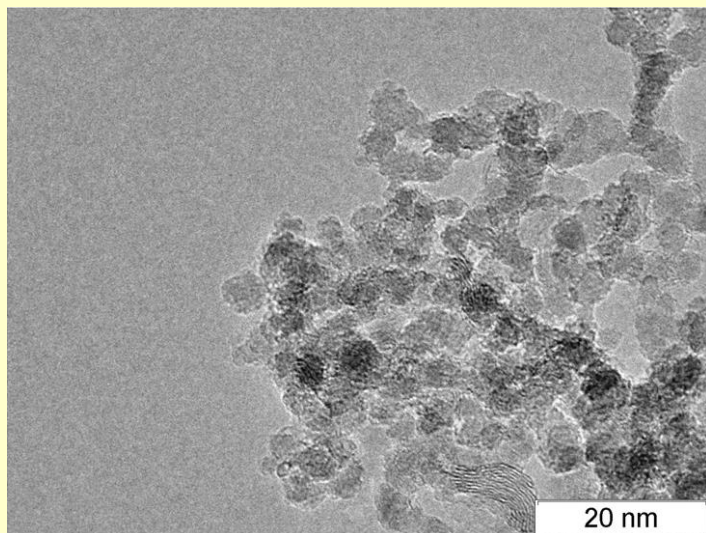
**Анисичкин В. Ф.** «Механизм детонационного и ударно-волнового разложения органических веществ с образованием наноалмаза». Диссертация. 2023. 296 стр.

# Влияние водорода и «коалесценция» алмазных наночастиц

«Обычные», C<sup>H</sup>NO

TNT, RDX, TNT/RDX, ...

*Волков К.В., Даниленко В.В.,  
Елин В.И., 1963: ОКР ≈ 5 нм*



Водород, связывая часть углерода в метан, не «позволяет» всему углероду выделиться в алмазной фазе.

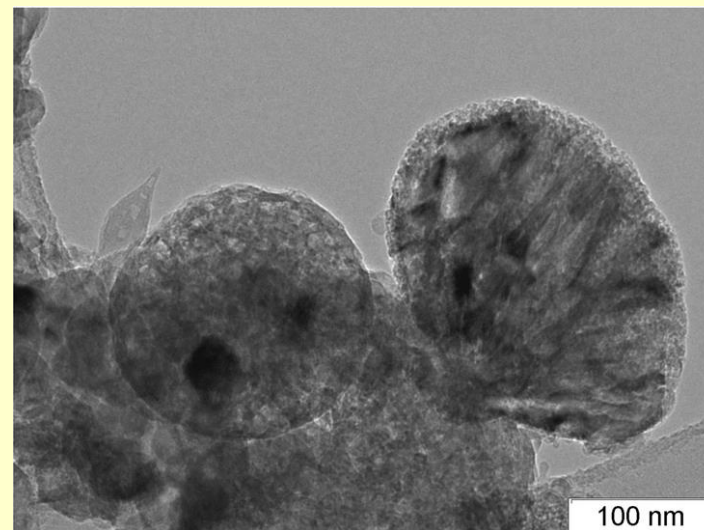
**Выделяющийся затем неалмазный углерод препятствует дальнейшему росту алмазных частиц за счет объединения (> 5 нм).** !

Безводородные, CNO

BTF C<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, DNTF C<sub>6</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>

*Мальков И.Ю., Филатов В.И., Титов В.М.,  
Литвинов Б.В и др., 1993:*

BTF: ОКР ≈ 30 нм, «комки» ≈ 200 нм



**Алмазные наночастицы при энергичных столкновениях ведут себя подобно жидким каплям и объединяются (до ~20-30 нм). При больших размерах, слипаются, объединяя решетки, в прочные алмазные «комки».**

**(Неалмазный углерод не мешает, также более высокая температура способствует «слипанию».)**

## ВЫВОДЫ

- Основной начальной стадией превращений водородосодержащих ВВ является разложение на метан, углерод в алмазной фазе и др. В БТФ углерод в алмазной фазе.
- В водородосодержащих ВВ при окислении водорода метана дополнительно выделяется неалмазный углерод, который оседая на поверхности алмазных частиц и образуя отдельные частицы препятствует росту алмазных частиц за счет объединения. Образуются рыхлые, непрочные конгломераты разных форм углерода.
- В безводородных ВВ рост алмазных частиц может продолжаться, которые, достигая максимального размера, начинают «слипаться» в прочные, но пористые «комки».
- **Анисичкин В. Ф.** «Механизм детонационного и ударно-волнового разложения органических веществ с образованием наноалмаза». Диссертация. 2023. 296 стр.

**Спасибо за внимание!**