

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

УГЛЕРОД В ДЕТОНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

(Часть А)

В.М. Титов

В.И. Пепекин

В.В. Одинцов

И.Ю. Мальков

А.П. Ершов

А.Л. Куперштох

В.В. Митрофанов

•

НОВОСИБИРСК

РОССИЯ

Июнь 1993.

Данная работа подготовлена в соответствии с контрактом N B232589 от 2.03.93 между Министерством науки и технической политики России и Ливерморской Национальной лабораторией им. Лоуренса США.

Указанный контракт предполагает, в частности, выпуск 2-х отчетов - в середине 1993-го и в начале 1994 годов, дающих анализ результатов работ ученых России и бывшего СССР по исследованию поведения углерода в детонационных волнах конденсированных ВВ. Интерес к этим исследованиям возрос после обнаружения явления образования ультрадисперсного алмаза в процессе детонации.

Представляемый первый том отчета написан сотрудниками Института гидродинамики им.М.А.Лаврентьева Сибирского отделения РАН (Новосибирск) В.М.Титовым, И.Ю.Мальковым, А.П.Ершовым, А.Л.Куперштохом, В.В.Митрофановым и Института химической физики им.Н.Н.Семенова РАН (Москва) В.И.Пепекиным, В.В.Одинцовым.

Координатор работ - академик Титов В.М., хотя каждая отдельная глава работы представляется авторами самостоятельно. Отчет состоит из Введения, трех глав.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
I. Термодинамический расчет диаграммы фазового состояния углерода. Учет состояния свободного углерода при детонации ВВ и смесей различного химического строения и элементного состава (В.И.Пепекин, В.В.Одинцов)	8
II. Экспериментальное исследование образования ультрадисперсного алмаза в условиях взрыва (И.Ю.Мальков, В.М.Титов, В.В.Митрофанов)	37
III. Газодинамика взрыва в камере (А.П.Ершов, А.Л.Куперштох)	57

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа представляет собой, очевидно, первую попытку провести комплексный анализ явления образования ультрадисперсного алмаза (УДА) при детонации вторичных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом. Первая глава содержит результаты термодинамических расчетов процесса детонации, выполненных в Институте химической физики. Большое внимание уделяется при этом вопросу возможной связи излома на линейной зависимости скорости детонации от начальной плотности с наблюдаемым образованием УДА. Методики взрывного эксперимента и исследования экспериментальных образцов изложены во второй главе. Ее материал является основой подготавливаемого сейчас второго тома отчета, в котором основное место займет анализ экспериментальных результатов. В третьей главе приведены результаты газодинамических расчетов при взрыве заряда ВВ в камере ограниченного объема, что часто имеет место при синтезе УДА.

Исследование поведения углерода в детонационных волнах — новая область в физике детонации. Четко установленные канонические закономерности в ней зачастую еще отсутствуют.

Например: почти все обзорные научные доклады по синтезу УДА начинаются с указания на связь этого процесса с изломом на зависимости скорости детонации от плотности ВВ (в частности, [1,2], глава I данного отчета). Эту особенность обнаружил M.J.Urizar с соавторами для прессованного ТНТ в 1961 г. [3]. С.L.Mader попытался объяснить ее в своей известной монографии [4], но не смог сделать последнего шага — предположить возникновения алмазной фазы, ограничившись замечаниями о возможном изменении механизма конденсации углерода. M. van Thiel, F.H.Ree в Соединенных Штатах [5] и В.И.Пепекин с соавторами в СССР сделали этот шаг в 1986 г., связав излом на зависимости $D(\rho)$ с синтезом УДА. Еще ранее группа В.И.Пепекина выполнила впервые термодинамические расчеты параметров детонации, в которых была использована гипотеза о существовании за фронтом детонационной волны углерода в виде смеси двух фаз —

графита и алмаза [7].

Несмотря на такую обширную библиографию, и последовавших после работы С.В.Першина с соавторами [8] целой серии экспериментальных работ в Институте химической физики (Черноголовка), проблема не имеет однозначного решения до настоящего времени. Существуют исследования известных специалистов, в которых этот факт трактуется с других точек зрения (например [9]). Мы предполагаем вернуться к этой дискуссии во II-ом томе отчета (Часть Б).

История экспериментального обнаружения явления синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах достаточно драматична, как обычно и все остальное, что связано с этой фазой углерода. В 1962 г. сотрудники ВНИИТФ К.В.Волков, В.В.Даниленко и В.И.Елин, исходя из априорных соображений, поставили эксперименты по взрыву зарядов ТГ в воде с химическим анализом твердого остатка. Анализ показал наличие алмазной фазы в количестве нескольких процентов от массы ВВ. Эти данные стали известны научной общественности в СССР только в 1985 г., а опубликованы в открытой печати лишь в 1990 г. [10]. Введение в научную практику таких постановок задержалось на 20 лет.

В 1981 г. группа исследователей из LLNL (W.J.Nellis, M.van Thiel, A.C.Mitchell) ввела в расчет ударноволновых процессов при ударном сжатии жидкого CO_2 , метана условие образования алмазной фазы [11], после чего такой подход стал традиционным во многих работах. В том же году Г.И.Саввакин (Киев) в труднодоступной (но открытой) работе [12] обнаружил при ударном сжатии органических соединений частицы ультрадисперсного алмаза размером в десятки ангстрем, но не смог однозначно интерпретировать эти результаты. К тому же указанные им условия синтеза (60 кбар, $3-5 \cdot 10^3 \text{K}$) относятся к области стабильности графита.

В 1982 г. А.И.Лямкин, А.М.Ставер, В.М.Титов (ИГиЛ), Е.А.Петров (НПО "Алтай", Бийск) независимо повторили эксперименты [10], но при взрыве заряда ТГ в инертной газовой среде в металлической камере. На рис.1 приложена ксерокопия титульного листа отчета, выпущенного этими организациями в 1983 г. Хотя эти результаты стали широко известны научной

общественности в СССР, упоминание о них в открытой печати появилось только в 1987 г. [13], и лишь в 1988 г., после информации об аналогичной работе американско-германской группы исследователей [14], опубликована первая открытая научная статья [15].

Обе группы ученых (из СССР и США) представили свои научные результаты на 9-й Симпозиум (Инт.) по Детонации в 1989 г. в США [16], [17]. На основе данных работы [15] и последующих исследований было создано в Бийске (НПО "Алтай") промышленное производство УДА [18].

Сейчас русскоязычная научная литература по этой проблеме составляет многие десятки публикаций. В дальнейшем изложении мы постараемся отметить основные направления исследований и их результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.M. Titov. "Detonation of HE and synthesis of ultrafine diamonds," In Proceedings of the International Symposium on Intense Dynamic Loading and Its Effects. Chengdu, China, 1992, p. 851.
2. Ch.L. Mader. "The detonation velocity-density slope change," In Abstracts of the Third International Conference "Lavrentyev Readings on Mathematics, Mechanics and Physics." Novosibirsk, 1990, p. 125.
3. M.J. Urizar, E. James, L.G. Smith. "Detonation velocity of pressed TNT," Phys. Fluids, 1961, V. 4, No. 2, p. 262.
4. Ch.L. Mader. "Numerical Modeling of Detonations." University of California Press, Berkeley, Ca., 1979.
5. M.van Thiel, F.N. Ree. "Properties of carbon clusters in TNT detonation products: the graphite diamond transition." UCRL Preprint-95839, Livermore, December 1986.
6. S.A. Gubin, V.V. Odintsov, V.I. Pepekin. "Thermodynamic calculations of detonation of condensed substances," Preprint, Inst. Chem. Phys., Chernogolovka, 1986 (In Russian).
7. S.A. Gubin, V.V. Odintsov, V.I. Pepekin. "On the role of carbon phase state in estimating the detonation parameters of condensed matters," Khimicheskaya Fizika, V. 3, No. 5 (1984), p.

- 754 (In Russian).
8. S.V. Pershin. "Formation of diamonds during detonation of trinitrotoluene," In Proceedings of the Fourth All-Union Conference on Detonation, Telavy, 1988, p. 1.
 9. V.A. Pyryev, V.S. Solov'ev. "Detonation characteristics of explosives," Fizika Goreniya i Vzryva, V. 28, No. 3 (1992), p. 69 (In Russian).
 10. K.V. Volkov, V.V. Danilenko, V.I. Elin. "Diamond synthesis from carbon detonation products of HE," Fizika Goreniya i Vzryva, V. 26, No. 3 (1990), p. 123 (In Russian).
 11. W.J. Nellis, F.H. Ree, M. van Thiel, A.C. Mitchell. "Shock compression of liquid carbon monoxide and methane to 90 GPa (900 kbar)," Journ. Chem. Phys., V. 75, No. 6 (1981), p. 3055.
 12. G.I. Savvakín. "On the possibility of diamond crystallization from gaseous phase at high-temperature shock compression," Almazy i Sverkhtrverdye Materialy. Moscow, No. 4, (1981), p. 1 (In Russian).
 13. Editor's article. Fizika Goreniya i Vzryva, V. 24, No. 5, (1987), p. 3 (In Russian).
 14. N. R. Greiner, D.S. Phillips, J.D. Johnson, F. Volk. "Diamonds in detonation soot," Nature, V. 333, No. 6172 (1988), p. 440.
 15. A.I. Lyamkin, E.A. Petrov, A.P. Ershov, G.V. Sakovich, A.M. Staver, V.M. Titov. "Detonation production from explosives," Dokl. Akad. Nauk SSSR, V. 302. No. 3 (1988), p. 611 (In Russian).
 16. V.M. Titov, V.F. Anisichkin, I.Yu. Mal'kov. "Synthesis of ultrafine diamonds in detonation waves," In Proceedings of the Ninth International Symposium on Detonation, Portland, 1989, V. 1, p. 175.
 17. J.D. Johnson. "Carbon in detonations," In Proceedings of the Ninth International Symposium on Detonation, Portland, 1989, V. 1, p. 184.
 18. G.V. Sakovich, N.N. Kozyrev, R.R. Sataev, P.M. Brylyakov, E.A. Petrov. "Scientific and engineering fundamentals of manufacturing UFD," *III Int. Conference "Larrentyev Reading on Mathematics, Mechanics and Physics". 1990, Novosibirsk, USSR. Book of Abstracts, p. 93.*

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Института
гидродинамики им. М.А. Лаврентьева
СО АН СССР

член-корреспондент АН СССР

О.В. Овсянников
О.В. Овсянников
"16" января 1983г.

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор НПО "Алтай"
профессор

Я.Ф. Савченко
Я.Ф. Савченко
"19" мая 1983г.

ИНВ. № [REDACTED]

О Т Ч Е Т

ПОЛУЧЕНИЕ АЛМАЗОВ ИЗ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ТИПА $C_6H_6N_6O_4$

БИБЛИОТЕКА
Ин-та гидродинамики
СО АН СССР

Научные руководители:

Член-корреспондент АН СССР

В.М. Титов *В.М. Титов*

с.н.с. *С.М.* А.М. Ставер

Член-корреспондент АН СССР

Г.В. Сакович

Г.В. Сакович

Ответственные исполнители:

От Института гидродинамики

с.н.с. А.М. Ставер

м.н.с. А.И. Лыкин

м.н.с. Н.В. Губарева

От НПО "Алтай"

м.н.с. Е.А. Петров

с.н.с. А.И. Шебакин

1983 г.

1 Савченко

Термодинамический расчет диаграммы фазового состояния углерода. Учет состояния свободного углерода при детонации ВВ и смесей различного химического строения и элементного состава

Еще в конце 30-х годов были получены довольно точные оценки условий термодинамически стабильного существования [1] и синтеза [2] алмаза.

Со второй половины 70-х годов появляются публикации об осуществлении синтеза искусственных алмазов посредством создания необходимых для этого сверхвысоких давлений динамическими методами с использованием энергии взрыва конденсированных веществ [3-6]. Один из методов состоял в использовании генерируемой продуктами детонации (ПД) ударной волны, которая, распространяясь в графите или его смесях с нереагирующими веществами, приводила к сильному сжатию среды и вызывала фазовое превращение графита в алмаз. Во втором методе для превращения графита в алмаз непосредственно использовалось высокое давление за фронтом лидирующей ударной волны при детонации смесей графита с конденсированными взрывчатыми веществами (ВВ).

И наконец, сначала теоретически, а затем и экспериментально было показано, что в продуктах детонации мощных конденсированных углеродсодержащих индивидуальных ВВ с отрицательным кислородным балансом образуется свободный углерод в алмазной фазе [7-17].

На рис. 1 представлен современный вид полуэмпирической фазовой диаграммы углерода при высоких давлениях [18], где линия равновесия алмаз/графит является наиболее достоверной, а линия алмаз/жидкость — наименее достоверной. Здесь же приведена расчетная фазовая диаграмма углерода, полученная в предположении несжимаемости алмаза и жидкого углерода. Сопоставление линий равно-

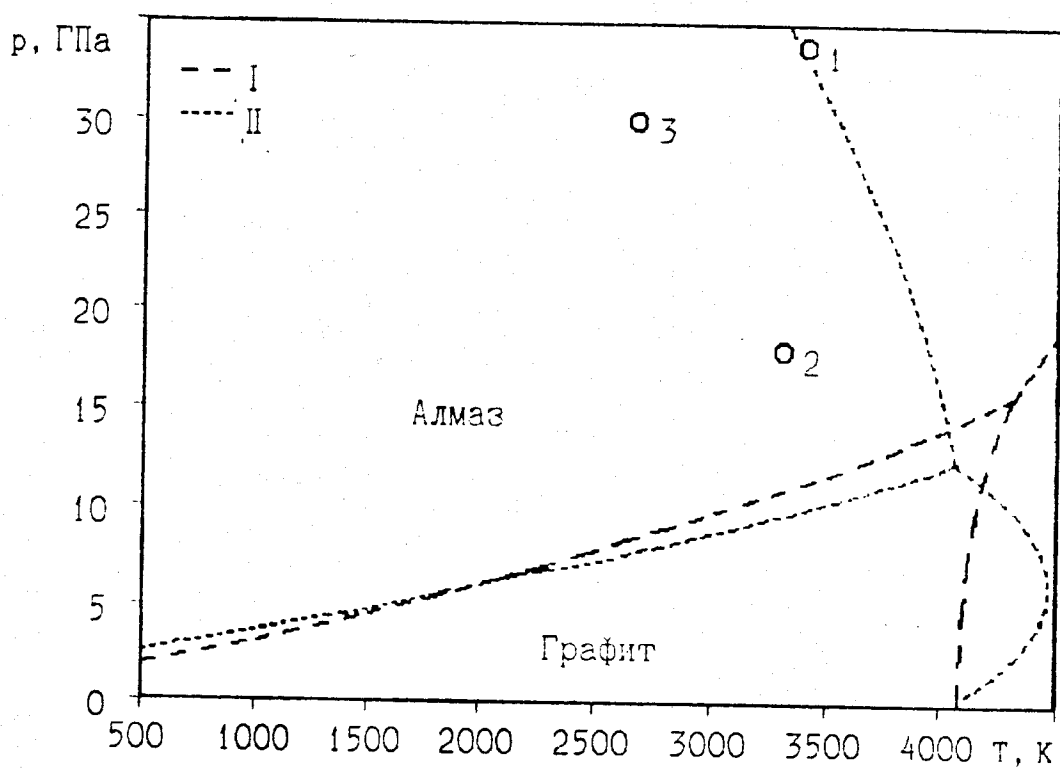


Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода: I – расчетные линии равновесия фаз, II – полуэмпирические линии равновесия фаз [18]. Точки соответствуют параметрам детонации в: 1) гексогене при 1802 кг/м^3 , 2) тротиле при 1640 кг/м^3 и 3) ТАТБ при 1938 кг/м^3 .

весия алмаз/графит показывает довольно хорошее согласие результатов термодинамических расчетов с основанными на экспериментальных результатах оценками.

Теоретическим фундаментом алгоритма термодинамического расчета [19,20] является метод экстремума характеристических функций (МЭХФ), впервые сформулированный Дж. В. Гиббсом. Формулировки МЭХФ гласят, что в равновесном состоянии соответствующая характеристическая функция замкнутой сложной химической системы достигает своего экстремального значения при заданных внешних условиях. Математически МЭХФ формулируется в форме задачи отыскания условного экстремума надлежащей характеристической функции при заданных ограничениях в виде уравнений сохранения массового баланса химических элементов в системе.

Решение полученной математической задачи возможно методом неопределенных множителей Лагранжа, который сводит задачу к отысканию безусловного экстремума специальным образом составленной функции Лагранжа.

Критерием безусловного экстремума является равенство нулю первых частных производных функции Лагранжа по независимым переменным, которыми являются переменные состава и параметры состояния системы. Приравнивание этих производных нулю дает систему уравнений для определения равновесного состава и термодинамических параметров состояния системы.

Не все уравнения полученной системы уравнений являются линейными относительно входящих в них переменных; поэтому система уравнений не может быть решена в явном виде и требует численного решения с использованием ЭВМ. Итерационный метод Ньютона-Рафсона сводит систему нелинейных уравнений к бесконечной последовательности систем линейных уравнений относительно поправок к переменным состава и параметрам состояния, улучшающих оценку решения на

каждом шаге. Бесконечная последовательность ограничивается заданием точности решения, по достижении которой итерационный процесс решения останавливается.

Термодинамическое рассмотрение применимо также к стационарным гидродинамическим течениям сплошной химически реагирующей среды, в том числе к процессам распространения ударных и детонационных волн. При этом используется гидродинамическая модель стационарного течения сплошной среды, включающая три закона сохранения — массы, импульса и энергии — в интегральной форме.

Для расчета состава и параметров состояния и движения за ударной волной достаточно задать один из параметров ударной волны, например, ее скорость, давление или температуру продуктов.

Расчет состава и параметров продуктов детонации представляет более сложную задачу. Для выделения состояния за фронтом детонационной волны и, соответственно, скорости детонации из всего диапазона возможных скоростей распространения ударной волны используется условие Чепмена-Жуге в форме минимальности скорости детонации из всех возможных скоростей распространения ударной волны в рассматриваемой системе.

Таким образом, задача расчета состава и параметров детонации формулируется в виде математической задачи отыскания условного минимума скорости детонации при выполнении законов сохранения гидродинамической модели течения сплошной среды. Методом Лагранжа эта задача сводится к отысканию безусловного экстремума функции Лагранжа, что дает в результате систему нелинейных уравнений относительно переменных движения и состояния. Система уравнений решается итерационным методом Ньютона с использованием ЭВМ.

Расчетные параметры детонации трех типичных ВВ представлены на фазовой диаграмме углерода рис. 1 точками 1-3. Все эти точки попадают в область термодинамической стабильности алмаза на фазо-

вой диаграмме, из чего следует, что свободный углерод в продуктах детонации должен образовываться в алмазной фазе.

Учет возможности образования алмаза в продуктах при расчете детонации индивидуальных и смесевых ВВ привел к тому, что практически во всех богатых углеродом взрывчатых композициях в продуктах получалась алмазная фаза углерода.

Построение зависимостей расчетных значений параметров детонации от начальной плотности богатых углеродом ВВ с отрицательным кислородным балансом привело к получению переходного участка зависимостей скорости детонации и других параметров, разграничивающих две ветви этих зависимостей – графитовую и алмазную.

На рис. 2-4 представлены зависимости скорости детонации, давления и температуры продуктов детонации в точке Чепмена-Жуге от начальной плотности ТНТ, ТНБ и ГНС. При небольших плотностях ВВ давление в продуктах детонации невелико и точка, соответствующая состоянию Чепмена-Жуге, попадает в область термодинамической стабильности графита на фазовой диаграмме углерода, в соответствии с чем расчет дает в продуктах детонации образование свободного углерода в фазе графита.

При увеличении плотности ВВ возрастает давление детонации, и точка состояния Чепмена-Жуге достигает линии равновесия графит/алмаз на фазовой диаграмме. В продуктах наряду с образованием графита начинает образовываться алмаз. Увеличение плотности ВВ на этом участке не приводит к увеличению давления детонации, но приводит к изменению соотношения количества графита и алмаза в продуктах в сторону уменьшения количества графита и увеличения количества алмаза.

Участки зависимости скорости детонации от начальной плотности на рис. 2 с отрицательным наклоном соответствуют сосуществованию в продуктах детонации графита и алмаза, т.е. на этих учас-

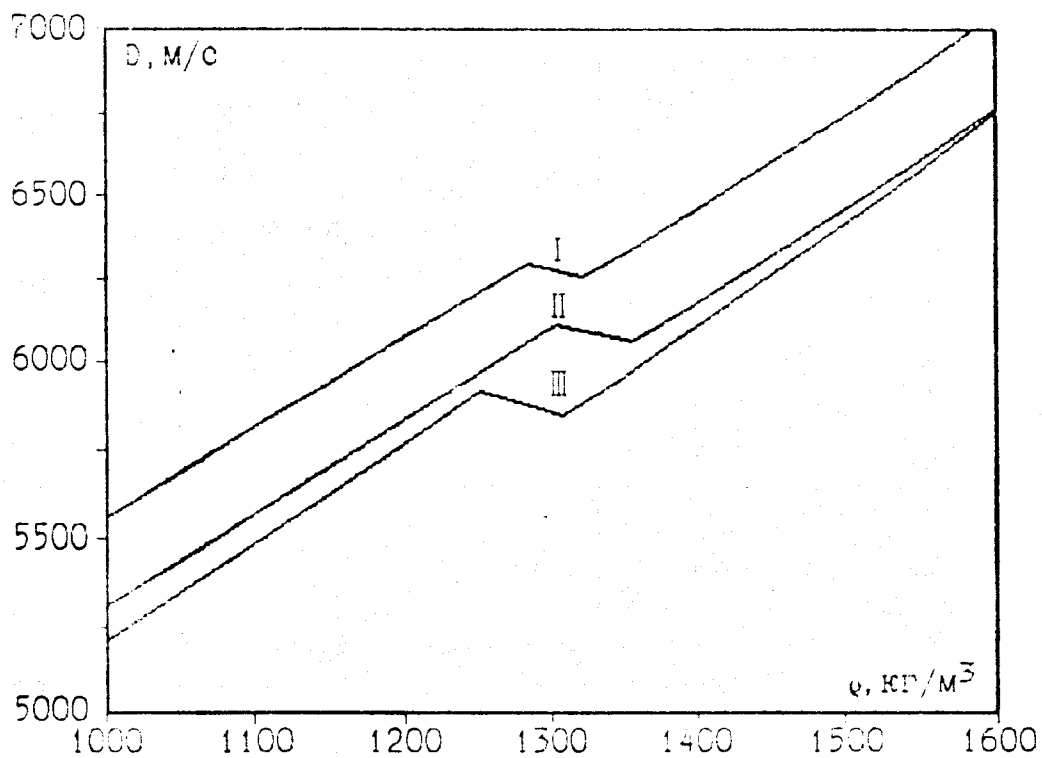


Рис. 2. Расчетные зависимости скорости детонации от начальной плотности (без учета дисперсности твердого углерода) для: I — ТНВ, II — ГНС и III — ТНТ.

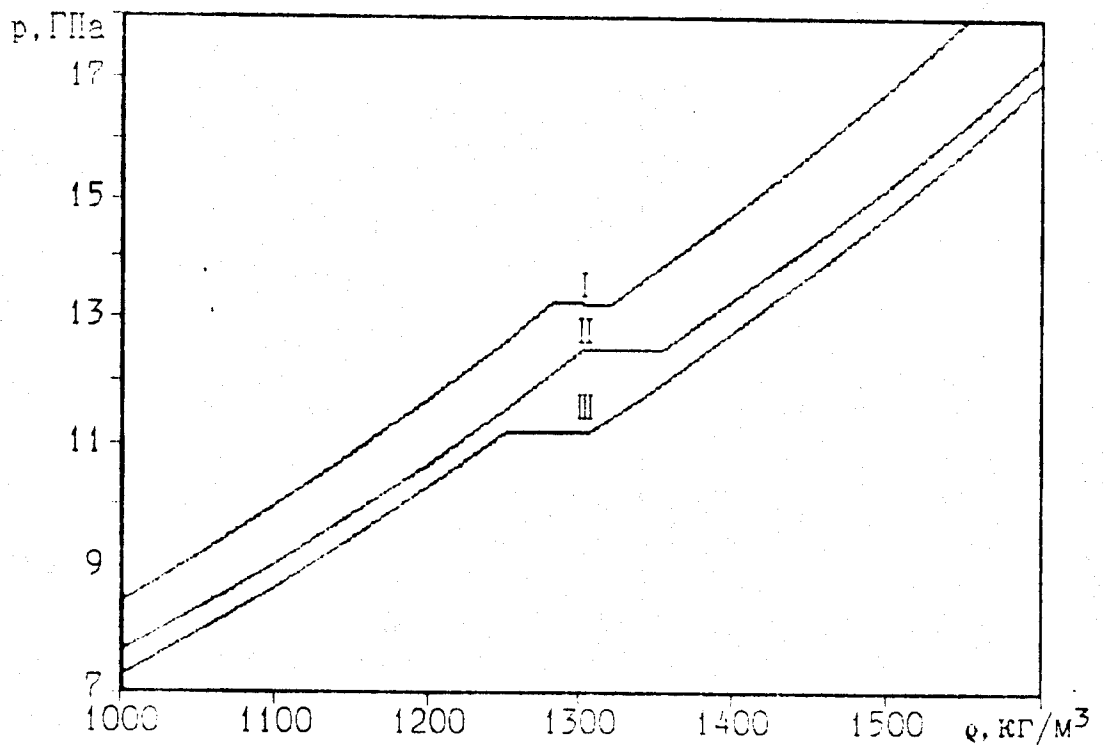


Рис. 3. Расчетные зависимости давления продуктов в плоскости Чепмена-Жуге от начальной плотности (без учета дисперсности твердого углерода) для: I – ТНБ, II – ГНС и III – ТНТ.

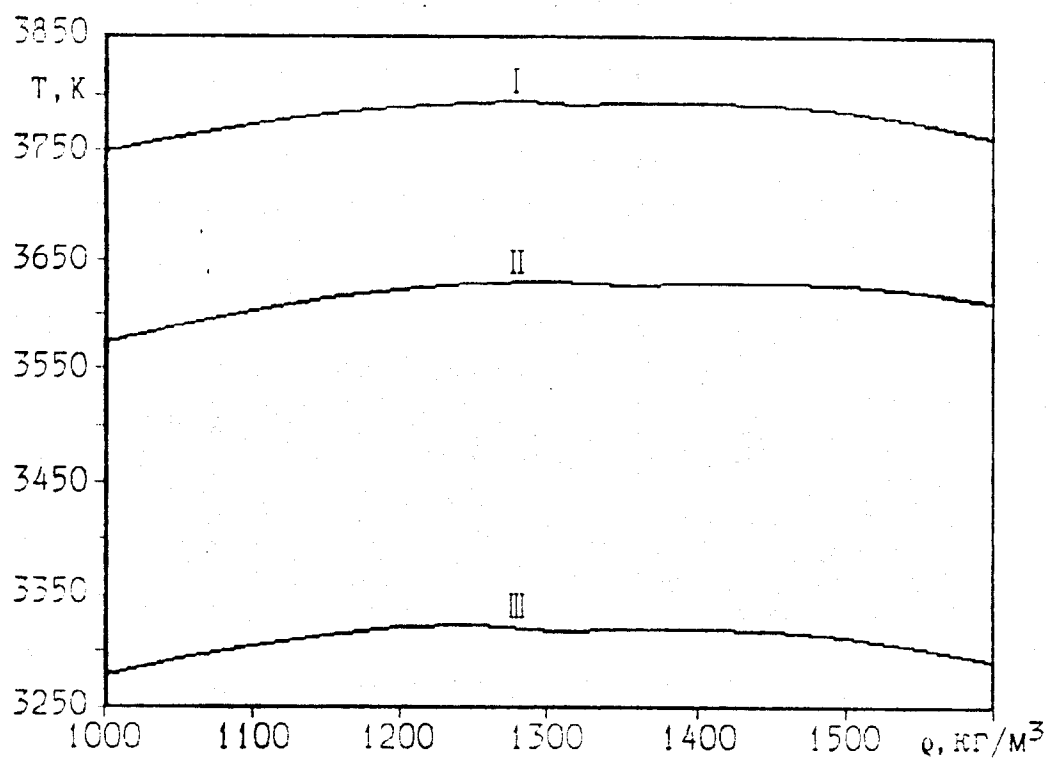


Рис. 4. Расчетные зависимости температуры продуктов в плоскости Челмена-Жуге от начальной плотности (без учета дисперсности твердого углерода) для: I – ТНБ, II – ГНС и III – ТНТ.

тках происходит переход от образования в продуктах только графита (левый, "низкоплотный" конец) к образованию только алмаза (правый, "высокоплотный" конец); или, эти участки соответствуют "переходу" линии состояний Чепмена-Жуге на фазовой диаграмме "через" линию равновесия алмаз/графит. Поэтому этот участок был назван переходным.

При дальнейшем увеличении начальной плотности ВВ в продуктах образуется только алмаз, давление вновь возрастает и наклон зависимости скорости детонации от начальной плотности восстанавливается; причем наклон на "алмазной" ветви несколько превышает наклон на "графитовой" ветви вследствие меньшей сжимаемости алмаза по сравнению с графитом.

При расчетах с использованием обычных значений термодинамических функций графита и алмаза переходный участок зависимости скорости детонации от начальной плотности ВВ располагается при плотностях порядка 1200-1400 кг/м³ (см. рис. 2).

Первое экспериментальное свидетельство о наличии особого участка в зависимости скорости детонации от начальной плотности тротила приводится в работе [21]. Этот особый участок с началом при плотности 1550 кг/м³ характеризуется почти вдвое меньшим наклоном по сравнению с наклоном на всей остальной зависимости.

Пристальное внимание наличию отмеченной особенности зависимости скорости детонации тротила от начальной плотности уделил Мейдер [22, С. 114], выдвинувший два предположения для объяснения данного феномена: 1) увеличение теплоты образования продуктов на величину из расчета 6 ккал на 1 моль углерода вследствие изменения механизма конденсации углерода; 2) изменение в составе продуктов детонации, которое уменьшает их энергию, в том числе — возможность неполной конденсации углерода.

Энтальпия образования алмаза составляет 0,4533 ккал/моль [23], что значительно меньше указанной Мейдером величины, необходимой для объяснения изменения наклона линии скорость детонации— начальная плотность для тротила. Сопоставление двух значений приращения энтальпии указывает, что в случае, если переходный участок действительно определяется сменой фазового состояния углерода в продуктах, то изменение теплоты образования не является главным фактором, а лишь содействует гораздо более сильному влиянию изменения объема конденсированной фазы в ПД.

Несоответствие расположения переходного участка зависимости скорости детонации от начальной плотности для тротила в эксперименте [21] и при расчетах с использованием нормальных значений термодинамических функций графита и алмаза, а также данные о чрезвычайно мелкодисперсном состоянии конденсированных продуктов при детонационном синтезе алмаза в смесях графита с ВВ привели к необходимости учета влияния дисперсности твердых фаз углерода на параметры детонации [14, 16, 17].

В основу учета влияния дисперсности твердого углерода было положено предположение о том, что для вещества в кристаллическом состоянии можно пренебречь зависимостью поверхностной энергии от температуры и считать ее постоянной. В этом предположении все влияние величины поверхности определенного количества кристаллического вещества сводится лишь к постоянному, не зависящему от температуры, изменению энтальпии этого вещества, в то время как его энтропия не меняется. Поскольку приращение энтальпии не зависит от температуры, то его можно учесть соответствующим изменением энтальпии образования вещества.

Расчет прироста энтальпии образования твердого вещества основывался на непосредственном подсчете числа разорванных межатомных связей и энергии этих связей.

При обсуждении мелкодисперсных твердых фаз углерода по-видимому естественно рассматривать кристаллы обеих фаз с одинаковым числом атомов.

Как известно, поверхностная энергия вещества существенно зависит от формы кристаллов. Из соображений удобства и физической целесообразности первоначально были рассмотрены две формы кристаллов углерода: термодинамически выгодная и компактная. В качестве базовой формы для обеих фаз углерода была выбрана форма правильной призмы с гексагоном в основании, которая затем позволила перейти к термодинамически выгодной форме кристаллов графита и компактной форме обеих фаз. Правильная гексагональная призма может характеризоваться эксцентриситетом, задающим отношение высоты призмы к удвоенной длине ребра основания ($\epsilon = D/2B$).

Наименьшей поверхностной энергией и, соответственно, минимальным увеличением энтальпии образования обладает вещество с термодинамически выгодной формой кристаллов. Такой формой для алмаза является октаэдр, а для графита – призма с эксцентриситетом не более 0,01, что позволяет говорить о такой призме как о илленке.

Естественно предположить, что одной из возможных форм кристаллов твердого углерода, образующегося в ПД, может быть термодинамически выгодная форма. На основании рассмотрения диффузионно-кинетических закономерностей в качестве еще одной возможной формы кристаллов углерода в ПД можно предположить компактную призму с эксцентриситетом 0,7071. У такой призмы вершины, являющиеся наиболее удаленными от центра точками, находятся на минимальном для заданного числа атомов расстоянии от центра.

Для рассмотренных форм кристаллов получены асимптотические формулы, дающие хорошее приближение к точным результатам для основных параметров кристаллов, выраженные через число атомов в од-

ном кристалле ($N_{\text{ат}}$) и эксцентриситет (ϵ) для правильной гексагональной призмы. Представленными ниже параметрами являются: $N_{\text{р.св.}}(\text{СххС})$ – число разорванных связей на поверхности кристалла, где в скобках указан тип связи – (С-С) для простой углеродной связи в алмазе, (С=С) для полуторной связи в графитовом слое, (С..С) для слабой связи между слоями графита; В, С и D – длина ребра основания призмы, длина ребра октаэдра и высота призмы, соответственно; $A_{\text{м}}$ – мольная площадь поверхности; $\Delta(\Delta_{\text{f}}^{\circ}_{298})$ – изменение стандартной энтальпии образования вещества при температуре $T=298,15$ К.

Зависимости представлены для двух форм кристаллов алмаза и для одной формы кристаллов графита:

– для кубического алмаза с кристаллами в форме октаэдра (термодинамически выгодная форма)

$$C = 0,2285 N_{\text{ат}}^{1/3} \text{ (нм)},$$

$$N_{\text{р.св.}}(\text{С-С}) = 3,302 N_{\text{ат}}^{2/3},$$

(1)

$$A_{\text{м}} = 1,089 \cdot 10^5 N_{\text{ат}}^{-1/3} \text{ (м}^2\text{/моль)},$$

$$\Delta(\Delta_{\text{f}}^{\circ}_{298}) = 586,1 N_{\text{ат}}^{-1/3} \text{ (кДж/моль)};$$

– для кубического алмаза с кристаллами в форме правильной призмы с гексагоном в основании

$$B = 0,1027 \epsilon^{-1/3} N_{\text{ат}}^{1/3} \text{ (нм)},$$

$$D = 0,2053 \epsilon^{2/3} N_{\text{ат}}^{1/3} \text{ (нм)},$$

$$N_{\text{р.св.}}(\text{C-C}) = (2,828 + \epsilon^{-1}) \epsilon^{1/3} N_{\text{ат}}^{2/3}, \quad (2)$$

$$A_{\text{м}} = (7,618 + 3,299 \epsilon^{-1}) \cdot 10^4 (\epsilon / N_{\text{ат}})^{1/3} (\text{м}^2/\text{моль}),$$

$$\Delta(\Delta H_{\text{г}}^{\circ} 298) = (502,1 + 177,5 \epsilon^{-1}) (\epsilon / N_{\text{ат}})^{1/3} (\text{кДж/моль});$$

— для гексагонального графита с кристаллами в форме правильной призмы с гексагоном в основании

$$B = 0,1197 \epsilon^{-1/3} N_{\text{ат}}^{1/3} (\text{нм}),$$

$$D = 0,2393 \epsilon^{2/3} N_{\text{ат}}^{1/3} (\text{нм}),$$

$$N_{\text{р.св.}}(\text{C-C}) = 2,375 \epsilon^{1/3} N_{\text{ат}}^{2/3},$$

(3)

$$N_{\text{р.св.}}(\text{C..C}) = 1,421 \epsilon^{-2/3} N_{\text{ат}}^{2/3},$$

$$A_{\text{м}} = (10,35 + 4,482 \epsilon^{-1}) 10^4 (\epsilon / N_{\text{ат}})^{1/3} (\text{м}^2/\text{моль}),$$

$$\Delta(\Delta H_{\text{г}}^{\circ} 298) = (570,4 + 2,289 \epsilon^{-1}) (\epsilon / N_{\text{ат}})^{1/3} (\text{кДж/моль}).$$

Несколько более точные функциональные зависимости получены аппроксимацией по методу наименьших квадратов табличных значений изменения энтальпии:

— для алмаза с кристаллами в форме призмы

$$\Delta(\Delta H_{\text{г}}^{\circ} 298) = (481,9 + 196,3 \epsilon^{-1}) (\epsilon / N_{\text{ат}})^{1/3} (\text{кДж/моль}); \quad (4)$$

— для графита с кристаллами в форме призмы

$$\Delta(\Delta H_{\text{г}}^{\circ} 298) = (552,5 + 22,75 \epsilon^{-1}) (\epsilon / N_{\text{ат}})^{1/3} (\text{кДж/моль}). \quad (5)$$

В дальнейшем рассмотрении для увеличения энтальпии используются значения, рассчитанные по более точным формулам (4) и (5), а для критических параметров – по формулам (1-3).

Дисперсность углерода существенно влияет на положение линии равновесия твердых фаз углерода на фазовой диаграмме, как это следует из графиков рис. 5 и 6.

На рис. 5 представлены линии равновесия алмаз/графит для кристаллов термодинамически выгодной формы в зависимости от числа атомов, находящихся в кристалле. Здесь же представлены параметры детонации четырех ВВ для сопоставления с полученными фазовыми диаграммами.

Рис. 6 дает зависимость фазового равновесия алмаза и графита, находящихся в кристаллах компактной формы, от числа атомов в кристалле. Здесь также для сравнения представлены параметры детонации четырех ВВ.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что на положение линии равновесия твердых фаз углерода (другими словами, на давление равновесия) оказывает влияние не абсолютное изменение энтальпии образования фаз за счет дисперсности, а величина разности энтальпий образования дисперсных фаз.

Учет влияния дисперсности твердого углерода на его термодинамические функции при проведении термодинамических расчетов детонации привел к перемещению переходного участка функции скорости детонации от начальной плотности ВВ в зависимости от формы и числа атомов в образующихся в ПД кристаллов свободного углерода.

Смещение переходного участка объясняется изменением условий равновесного сосуществования твердых фаз углерода при изменении энтальпии их образования вследствие влияния дисперсности. Основной тенденцией, определяющей смещение переходного участка зависи-

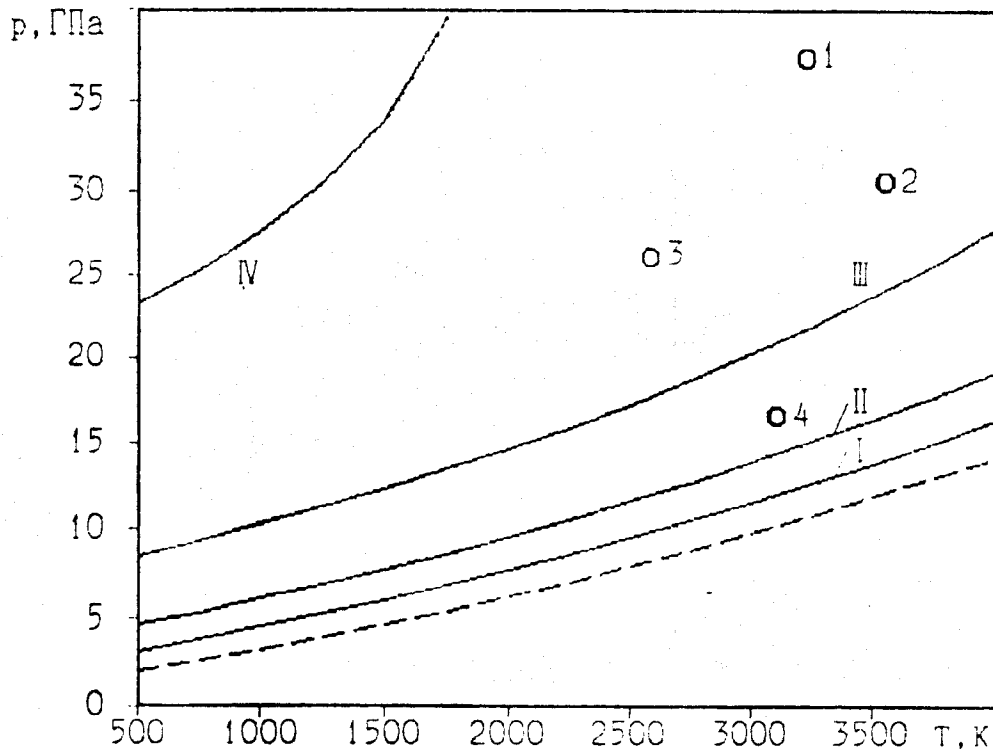


Рис. 5. Влияние дисперсности кристаллов углерода в термодинамически выгодной форме на положение линии равновесия алмаз/графит: I — $N_{ат.} = 10^7$, II — $N_{ат.} = 10^6$, III — $N_{ат.} = 10^5$, IV — $N_{ат.} = 10^4$. Пунктирная линия — без дисперсности углерода. Точки соответствуют параметрам детонации: 1 — октогена при 1890 кг/м^3 , 2 — ТЭНа при 1770 кг/м^3 , 3 — ТАТБ при 1860 кг/м^3 , 4 — ТНТ при 1600 кг/м^3 .

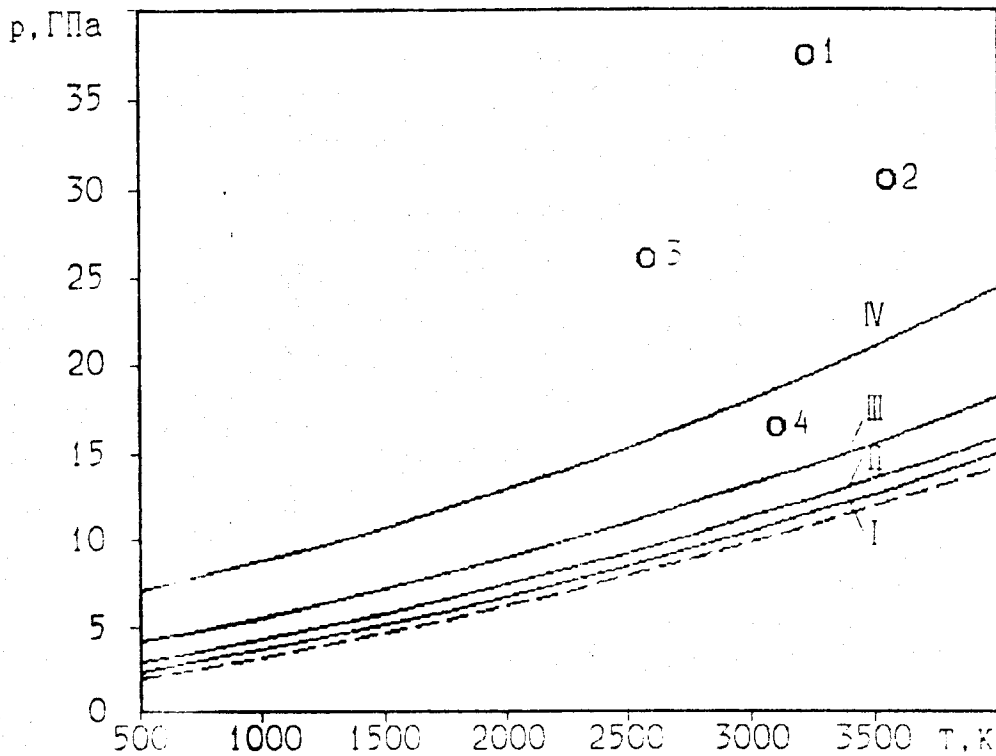


Рис. 6. Влияние дисперсности кристаллов углерода в компактной форме на положение линии равновесия алмаз/графит: I - $N_{\text{ат.}} = 10^7$, II - $N_{\text{ат.}} = 10^6$, III - $N_{\text{ат.}} = 10^5$, IV - $N_{\text{ат.}} = 10^4$. Пунктирная линия - без дисперсности углерода. Точки соответствуют параметрам детонации: 1 - октогена при 1890 кг/м^3 , 2 - ТЭНа при 1770 кг/м^3 , 3 - ТАТБ при 1860 кг/м^3 , 4 - ТНТ при 1600 кг/м^3 .

мости скорости детонации от начальной плотности, является возрастание давления равновесия графита и алмаза при уменьшении числа атомов в кристаллах. При этом переходный участок смещается в сторону больших значений начальной плотности ВВ.

Поскольку прямое экспериментальное определение формы и размеров кристаллов углерода, образующихся за детонационной волной, практически не осуществимо (по крайней мере в настоящее время) вследствие сильного и не поддающегося точному учету влияния процесса разгрузки и остывания ПД на состояние свободного углерода в продуктах, то в распоряжении исследователей остается лишь косвенные методы, включающие в большей или меньшей мере теоретические предположения и расчеты.

Одним из таких косвенных методов является определение формы и размера кристаллов углерода за детонационной волной посредством сопоставления расчетных зависимостей скорости детонации от начальной плотности ВВ с экспериментальными данными. Подбор таких форм и размеров кристаллов, при которых положение переходного участка расчетной зависимости скорости детонации от начальной плотности ВВ соответствует положению каких-либо особенностей на экспериментальной зависимости, позволяет если и не точно, то во всяком случае количественно оценить размеры образующихся кристаллов. При этом чем больше имеется экспериментальных результатов, тем более точной является полученная косвенным методом информация о форме и размерах кристаллов алмаза и графита, образующихся за детонационной волной в богатых углеродом мощных индивидуальных или безграфитовых смесевых ВВ.

Для рассмотренных форм кристаллов (термодинамически выгодной и компактной) определены оценки размеров кристаллов и соответствующие изменения энтальпии фаз, приводящие к смещению переходного участка таким образом, что его начало приходится на плот-

ность TNT 1550 кг/м³. Полученные размеры кристаллов и энтальпии образования фаз приведены в табл. 1 для термодинамически выгодной (октаэдр для алмаза и пленка для графита) и компактной (правильная призма с шестиугольным основанием и эксцентриситетом 0,707) форм.

Таблица 1

Форма кристаллов	Число атомов в кристалле, тысяч	Длина ребра октаэдра или стороны основания призмы, нм		Энтальпия образования, ккал моль	
		графит	алмаз	графит	алмаз
Термодинамически выгодная	250	36	14	0,66	2,65
Компактная (призма, $\epsilon = 0,707$)	10	2,8	2,5	5,75	7,89
Призма, $\epsilon = 0,426$	62	6,3	5,4	2,76	4,74

Путем подбора параметров твердых фаз углерода для лучшего согласования расчетных зависимостей скорости детонации от начальной плотности ГНС и TNT с собственными экспериментальными данными в [24] получены новые данные для формы, размеров и энтальпии образования дисперсных твердых фаз углерода в ПД за фронтом детонационной волны. Эти данные представлены в табл. 1 в последней строке.

Расчетные зависимости скорости детонации от начальной плотности для указанных значений параметров твердых фаз углерода с нанесенными на них экспериментальными точками представлены на графиках рис. 7 и 8. Для сравнения пунктирной линией на графике для TNT дана зависимость скорость детонации – начальная плотность, рассчитанная без учета дисперсности углерода в ПД. Нетрудно заме-

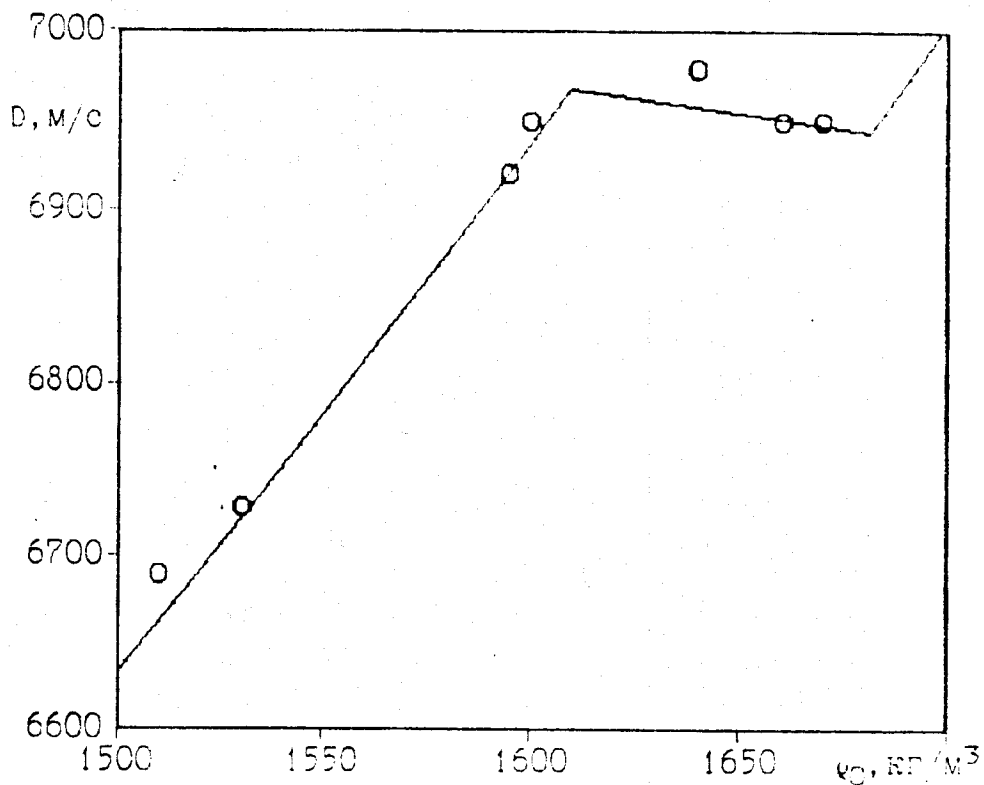


Рис. 7. Расчетная зависимость скорости детонации ГНС от начальной плотности с учетом дисперсности твердого углерода в ПД. Экспериментальные точки из работы [24].

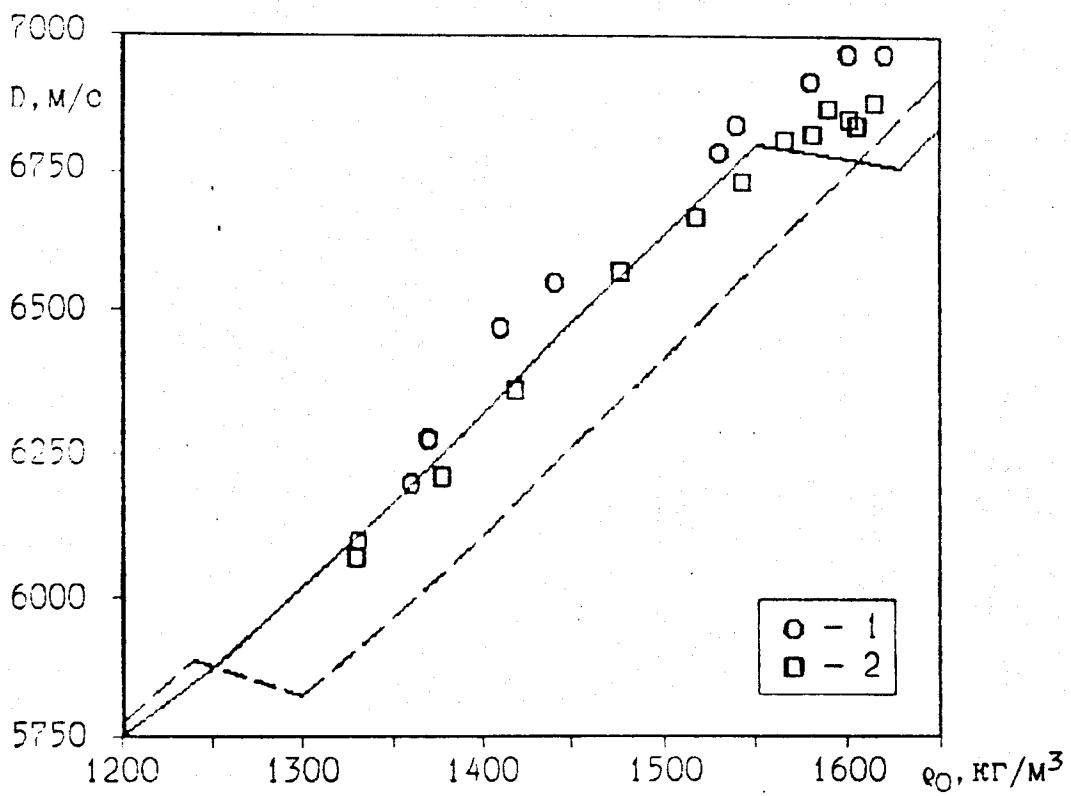


Рис. 8. Расчетные зависимости скорости детонации ТНТ от начальной плотности с учетом дисперсности твердого углерода в ПД (сплошная линия) и без дисперсности (пунктирная линия). Экспериментальные точки: 1 - [24], 2 - [25].

туть, что учет дисперсности приводит не только к сдвигу переходного участка, но и к смещению линии зависимости вниз ввиду увеличения энтальпии образования конденсированного углерода в ПД.

На графике рис. 9 представлены расчетные зависимости скорости детонации трех богатых углеродом ВВ: тетрила, тринитроанилина и Z-такота. Как следует из этого графика, расположение переходного участка может различаться для разных ВВ. Такое различие можно объяснить различием значений давления и температуры продуктов детонации разных ВВ, в соответствии с чем пересечение линией состояний Чепмена-Жуге линии равновесия алмаз/графит происходит при разных плотностях ВВ.

Полученные параметры кристаллов твердого углерода нельзя однозначно соотнести с экспериментальными данными, определяемыми после разгрузки и остывания продуктов, поскольку в этих процессах многое может измениться, а предсказать эти изменения не всегда представляется возможным.

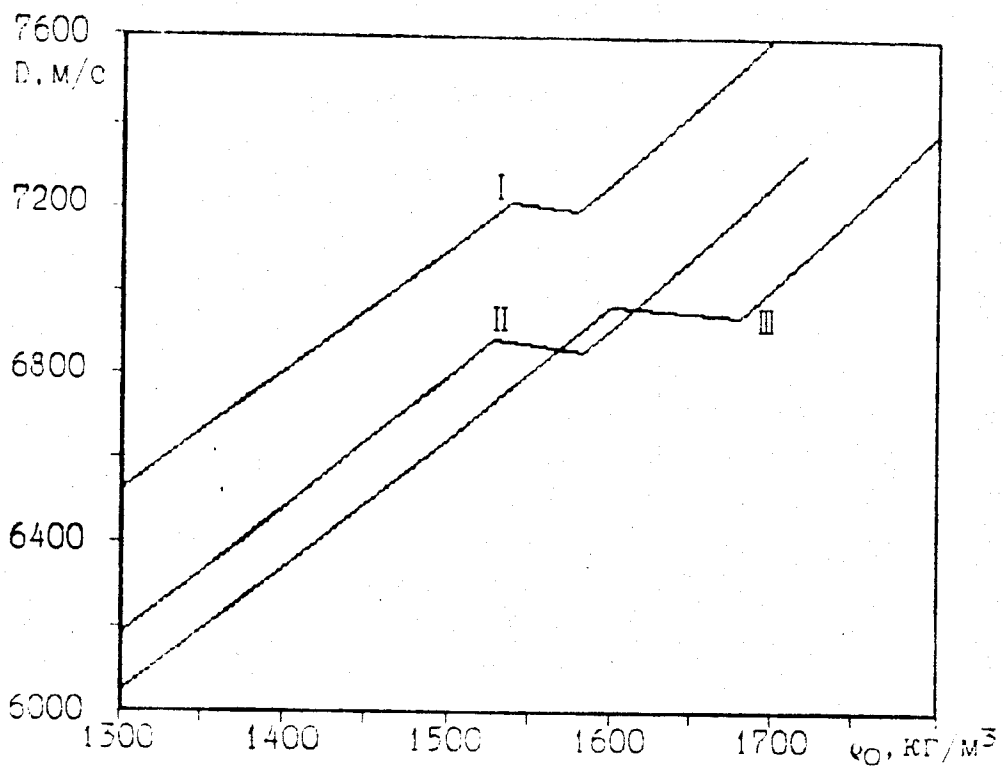


Рис. 9. Расчетные зависимости скорости детонации от начальной плотности для тетрила (I), ТНА (II) и Z-такота (III) с учетом дисперсности образующегося свободного углерода в продуктах детонации.

Об оптимальных условиях образования и сохранения алмазной фазы углерода в продуктах детонации

После прохождения продуктами точки Чепмена-Жуге они попадают в волну разрежения, в которой продукты изэнтропически расширяются и охлаждаются с преобразованием внутренней энергии в кинетическую энергию поступательного движения.

Параметры и состав продуктов детонации при расширении можно определить с помощью термодинамических расчетов. При этом используется задача с заданной энтропией и объемом или давлением, причем в качестве значения энтропии используется величина, полученная в расчете детонации Чепмена-Жуге.

На фазовой диаграмме рис. 10 представлены изэнтропы двенадцати богатых углеродом мощных ВВ. При малой степени расширения ($V/V_0 < 1.1$) для всех ВВ изэнтропы расширения продуктов детонации пересекают линию равновесия алмаз/графит и уходят в область термодинамической стабильности графита. Таким образом, с термодинамической точки зрения с момента пересечения линии равновесия алмаз, образовавшийся в продуктах до этого момента, становится неустойчивым и начинает графитизироваться.

Скорость графитизации алмаза существенно зависит от температуры, поскольку процесс фазового превращения имеет далеко не нулевую энергию активации. В то же время, количество перешедшего в графит алмаза определяется еще и временем нахождения системы при достаточно высокой для протекания графитизации температуре, что в свою очередь определяется скоростью спада температуры продуктов в процессе расширения. При некоторой температуре скорость графитизации настолько понижается, что на более поздних стадиях разлета продуктов количество углерода, перешедшего из алмазной фазы в графитовую, становится пренебрежимо малым, т.е. графитиза-

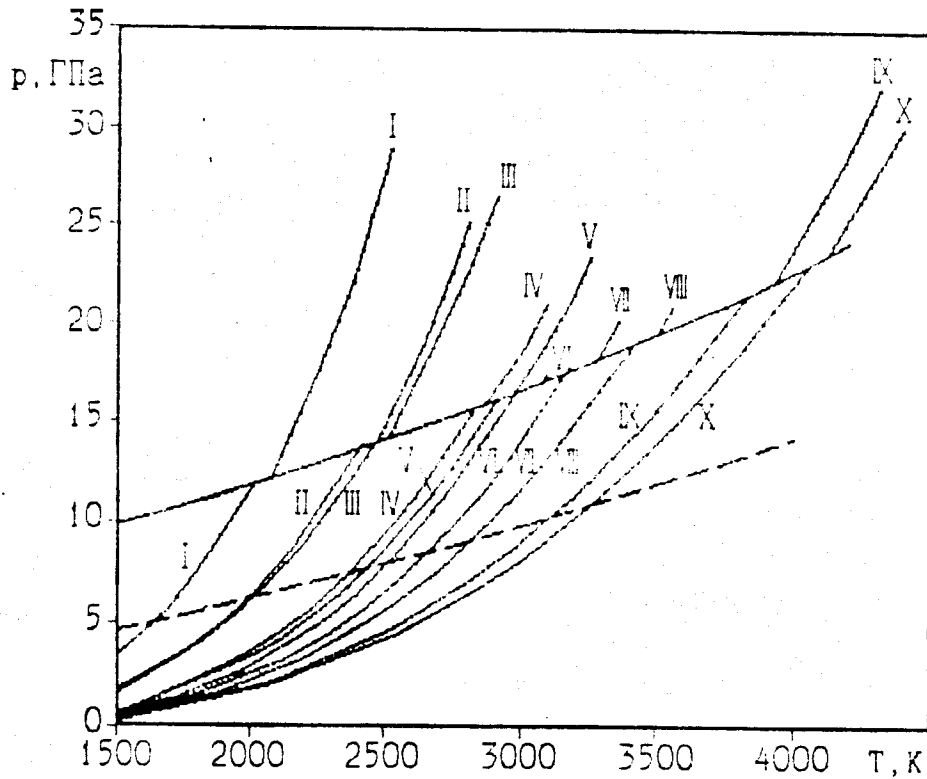


Рис. 10. Фазовая диаграмма углерода (сплошная линия – с учетом дисперсности, пунктирная – без дисперсности) и расчетные изэнтропы продуктов детонации мощных богатых углеродом ВВ: I – ГАТБ ($\rho_0=1940 \text{ кг/м}^3$), II – ДАТБ (1840), III – ЭДНА (1660), IV – ТНА (1720), V – дипикрамид (1790) и Z-такот (1850), VI – ТНТ (1640), VII – ГНС (1740), VIII – ТНБ (1690) и гексанитродифенил (1740), IX – БТФ (1900) и X – триазидотринитробензол (1740).

ция "замораживается". Это значение температуры можно назвать температурой заморозки графитизации, или заморозки алмазной фазы.

Величина температуры заморозки графитизации определяется, как следует из предыдущих рассуждений, соотношением скоростей графитизации и спада температуры в процессе разгрузки. Не следует забывать, однако, что графитизация начинается только при пересечении изэнтропой линии равновесия твердых фаз углерода, значение температуры которого можно назвать температурой начала графитизации. Следовательно, возможно несколько вариантов соотношения температур начала и заморозки графитизации.

В наилучшем для целей получения алмаза случае температура начала графитизации не превышает температуры заморозки графитизации, что приводит к полному отсутствию перехода полученного в продуктах детонации алмаза в графит, и, соответственно, максимальному выходу ультрадисперсного алмаза в остывших продуктах. Теоретически в этом случае графит в продуктах должен либо совсем отсутствовать, либо получаться в незначительных количествах при конденсации из газовой фазы при перестройке состава вследствие спада температуры.

В случае, когда температура начала графитизации выше температуры ее заморозки, фазовый переход алмаза в графит имеет место. При этом чем меньше различие температур начала и заморозки графитизации, тем меньшее время осуществляется этот переход и тем большая часть алмазной фазы сохраняется в остывших продуктах детонации. Однако, если температура начала графитизации намного превосходит температуру заморозки, то весь алмаз успевает превратиться в графит, и в остывших продуктах детонации ультрадисперсный алмаз не обнаруживается.

Температура заморозки графитизации определяется, как уже было отмечено, соотношением скоростей фазового превращения и

спада температуры в реальном процессе расширения продуктов детонации. Скорость фазового превращения и ее зависимость от температуры являются физико-химическими характеристиками, на которые повлиять каким-либо образом не представляется возможным.

Скорость спада температуры продуктов в процессе разлета в волне разрежения определяется газодинамикой этого процесса, которая во многом зависит от геометрической конфигурации и размеров заряда ВВ. Из простого качественного рассмотрения можно заключить, что чем меньше размеры заряда, тем быстрее волна разрежения снижает температуру продуктов, т.е. можно ожидать, что температура заморозки графитизации выше для маленьких и ниже для больших зарядов одного и того же ВВ.

Как было отмечено выше, в волне разрежения тепловая и упругая составляющие внутренней энергии продуктов детонации переходят в их кинетическую энергию поступательного движения. В результате продукты разгоняются при разгрузке в атмосфере до скоростей порядка 5-10 км/с и более. Если процесс детонации осуществляется в замкнутом объеме (а иначе как собрать продукты?), то при столкновении продуктов со стенками взрывной камеры в продуктах образуется мощная ударная волна. В этой волне температура продуктов повышается до тысяч К, тогда как давление на несколько порядков ниже давления детонации конденсированных ВВ. В результате образуются идеальные условия для графитизации алмазной фазы и сохранившийся в волне разрежения ультрадисперсный алмаз может полностью превратиться в графит.

Для предотвращения образования мощной ударной волны в продуктах при отражении от стенок взрывной камеры заряды ВВ помещают в тяжелые оболочки, которые отбирают кинетическую энергию продуктов в волне разрежения. При этом уменьшается скорость спада температуры продуктов в волне разрежения и, тем самым, понижается

температура заморозки графитизации. В результате понижается выход алмазной фазы, но с этим приходится мириться, поскольку без оболочки практически весь алмаз графитизируется в отраженной от стенок взрывной камеры ударной волне.

Температура начала графитизации определяется термодинамическими свойствами продуктов детонации и может варьироваться в широких пределах для ВВ различного элементного состава и плотности. Из графика рис. 10 видно, что величины температуры пересечения изэнтроп с линией равновесия могут варьироваться от 2000 К для ТАТБ до более чем 4000 К для безводородных ВВ. Из этого следует, что сохранение алмазной фазы в волне разрежения в продуктах детонации ТАТБ значительно более вероятно, чем в продуктах детонации ТНТ с температурой начала графитизации около 3000 К, тогда как сохранение алмазной фазы в продуктах безводородных ВВ типа БТФ чрезвычайно маловероятно (если в них вообще образуется алмазная, а не жидкая фаза углерода).

Положение точки пересечения изэнтропы с линией равновесия предопределяется положением точки Чепмена-Жуге на фазовой диаграмме углерода (см. рис. 10). Общий вывод состоит в том, что оптимальными условиями образования ультрадисперсного алмаза в детонационной волне и его сохранения в волне разрежения являются относительно высокое давление и низкая температура продуктов детонации в точке Чепмена-Жуге.

Сопоставление элементных составов и плотностей большого количества ВВ позволяет сделать вывод о том, что синтезу ультрадисперсного алмаза способствует относительно высокое содержание водорода в молекуле ВВ и высокая плотность исходного заряда.

Подчеркнем, что не сама по себе величина давления, а именно соотношение давления и температуры детонации определяют температуру начала графитизации. На графике рис. 10 легко найти не один пример, когда температура начала графитизации меньше из двух ВВ у того, у которого более низкое давление детонации.

Литература

1. Rossini F.D., Jessup R.S. // J. Res. Nat. Bur. Standards U.S. 1938. V. 21. P. 491.
2. Лейпунский О.И. // Успехи химии. 1939. Т. 8. С. 1519.
3. Ададуров Г.А., Балувев А.В., Бреусов Д.Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 4. С. 649.
4. Трефилов В.И., Саввакин Г.И., Скороход В.В. и др. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 4. С. 838.
5. Густов В.В., Пикаев А.К. // Химия высоких энергий. 1982. Т. 16. № 6. С. 483.
6. Ставер А.М., Губарева М.В., Лямкин А.И. и др. // ФГВ. 1984. Т. 20. № 5. С. 100.
7. Губин С.А., Одинцов В.В., Пелекин В.И. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 5. С. 754.
8. Губин С.А., Одинцов В.В., Пелекин В.И. // Тезисы докладов 1-го всесоюзн. симпозиума по макроскопич. кинетике и химич. газодинамике. Черногловка. ОИХФ АН СССР. 1984. Т. 1. Ч. 1. С. 6.
9. Губин С.А., Одинцов В.В., Пелекин В.И. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 1. С. 111.
10. Титов В.М., Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю. // ФГВ. 1989. Т. 22. № 3. С. 117.
11. Губин С.А., Одинцов В.В., Пелекин В.И. / Термодинамические расчеты детонации конденсированных веществ. Препринт. / Черногловка. ОИХФ АН СССР. 1986.
12. Губин С.А., Одинцов В.В., Пелекин В.И. // ФГВ. 1987. Т. 23. № 4. С. 75.
13. Van Thiel M., Ree F.H. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. № 5. P. 1761.

14. Gubin S.A., Odintsov V.V., Pepekin V.I. et al. // The 11-th Int. Colloq. on Dynamics of Explosions and Reactive Systems. 1987. Warsaw. Progress in astronautics and aeronautics. V. 114. Dynamics of Explosions. 1988. P. 331.

15. Дремин А.Н., Першин С.В., Пятёрнев С.В. и др. // ФГВ. 1989. Т. 25. № 5. С. 141.

16. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. и др. / Влияние формы и размеров кристаллов графита и алмаза на фазовое равновесие углерода и параметры детонации. Препринт. / Черноголовка. ИХФ АН СССР. 1989.

17. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 3. С. 410.

18. Bundy F.P. // J. Geophys. Res. 1980. V. 85. № B12. P. 6930.

19. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. / Термодинамические расчеты сложных химических систем. / М.: МИФИ. 1987.

20. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. / Методические указания к использованию Пакета прикладных программ термодинамических расчетов (ПППТР) для лабораторных и практических работ. / М.: Изд. МИФИ. 1986.

21. Urizar M.J., James E., Jr, Smith L.C. // Phys. Fluids. 1961. V. 4. P. 262.

22. Мейдер Ч. / Численное моделирование детонации. / Пер. с англ. М.: Мир. 1985.

23. Киреев В.А. / Краткий курс физической химии. / М.: Химия. 1978. С. 598.

24. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И., Акимова Л.Г. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 5. С. 687-695.

25. Дремин А.Н., Першин С.В., Пятёрнев С.В. и др. // Физика горения и взрыва, 1989, Т. 25, № 5, С. 141.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ УДА В УСЛОВИЯХ ВЗРЫВА

§1 Используемые экспериментальные методики

1.1 Методика взрывного эксперимента.

Все взрывные эксперименты проводились на базе лаборатории высокоскоростных процессов Института гидродинамики им. М.А.Лаврентьева СО РАН, которая имеет в своем распоряжении установки КВ-2 "Альфа" и КВ-0.2 (специально спроектированные и изготовленные по специальному заказу института), предназначенные для исследования синтеза материалов в условиях детонации.

КВ-2 "Альфа" (рис.1) представляет из себя герметичную взрывную камеру из обычной стали объемом около 2 м^3 и оснащена дополнительными устройствами, позволяющими в случае необходимости работать в полуавтоматическом режиме с целью наработки большего количества продукта. Максимальный допустимый вес заряда - $2,5 \text{ кг}$ в тротиловом эквиваленте. Заряд инициируется при помощи высоковольтного детонатора и промежуточной инициирующей шашки из флегматизированного гексогена. Перед подрывом камера заполняется методом вытеснения углекислым газом через клапан в нижней части корпуса. После подрыва конденсированные продукты детонации удаляются через клапан в дне камеры при помощи щеток и струи сжатого воздуха в специальные емкости (сухой способ очистки).

КВ-0.2 (рис.2) представляет из себя герметичную взрывную камеру изготовленную из нержавеющей стали объемом $0,17 \text{ м}^3$. Максимальный допустимый заряд - 250 г . Камера оснащена несколькими клапанами, позволяющим: 1) вакуумировать объем камеры, 2) заполнять камеру инертным газом до требуемого давления, 3) забирать образец газа для проведения химического анализа. Спустя 30 мин после подрыва избыточное давление в камере медленно стравливалось через специальный клапан. Затем образовавшаяся шихта специальными щетками смывалась водой со стенок камеры в подставленные емкости. После длительного отстоя избыток воды удалялся, а оставшаяся влага выпаривалась в термошкафу ($T \approx 150^\circ\text{C}$).

1.2. Взрывчатые вещества

С целью изучения образования УДА эксперименты проводились с такими мощными вторичными СННО взрывчатыми веществами как TNT, RDX, HMX, PETN, HNS, PA, TATB, другими промышленно выпускаемыми ВВ и их смесями. Исследовались как литые, так и прессованные заряды, а также смесевые составы типа: октоген + жидкая инертная органическая добавка.

Заряды изготавливались в виде цилиндров массой от 30 до 2000 г, отношение диаметра к высоте обычно составляло 1:3. Иницирование производилось с торца заряда. В ряде случаев использовались заряды специальной формы, конструкции и способа иницирования.

1.3. Химический анализ

Окисление неалмазных форм углерода образцов шихты проводилось в хлорной кислоте в термостойком стакане, с подогревом. После этого обогащенный продукт характерного серого цвета промывался в дистиллированной воде и затем сушился в термошкафу.

Углерод, водород и золу в предварительно высушенной шихте определяли сжиганием образца в токе газообразного кислорода при $T \approx 1000^\circ\text{C}$ в кварцевой трубке. Продукты сгорания доокислялись на слое катализатора $\text{ZrO}_2:\text{MgO}:\text{Ag}_4\text{WO}$ при $T \approx 750^\circ\text{C}$. Углерод и водород определяли в виде диоксида углерода и воды, золу - гравиметрически. Количество конденсированного углерода и УДА, выделившихся в эксперименте, принимались равными массовому содержанию углерода в образцах шихты и твердом остатке окисления шихты хлорной кислотой соответственно. Вклад бустера в КУ определялся в отдельных экспериментах и учитывался аддитивно.

1.4. Исследование строения детонационного углерода

Поскольку непосредственное (экспериментальное) изучение эволюции углерода в детонационной волне чрезвычайно затруднено, что объясняется общими методическими проблемами, с которыми приходится сталкиваться при исследовании взрывных процессов,

достаточно перспективным представляется сопоставление результатов взрывного эксперимента (сохранение продуктов детонации при их разлете в ограниченном объеме) с данными, полученными при изучении сохраненного КУ методами структурного и фазового анализа, данными о морфологии частиц углерода. Работа в этом направлении ведется Институтом гидродинамики с использованием возможностей других исследовательских институтов Новосибирского научного центра.

Электронномикроскопические снимки получали с использованием электронных микроскопов JEM-100SX (разрешение по решетке 2\AA) и JEM-4000SX (разрешение по решетке $0,8\text{\AA}$). Для этого образцы диспергировали в среде этанола с помощью ультразвукового вибратора и наносили на медную сеточку покрытую перфорированной углеродной пленкой.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием дифрактограмм, полученных на дифрактометре типа "Дрон". Регистрировались все линии, характерные для алмазов и графита. Средний размер областей когерентного рассеяния определялся по уширению линий соответствующей фазы углерода.

Распределение частиц по размерам анализировали с использованием метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Кривые распределения частиц УДА по размерам восстанавливались по экспериментально определенной интенсивности рассеянных под малыми ($7' < 2\theta < 7^{\circ}$) углами рентгеновских лучей и затем усреднялись для нескольких измерений. Кривая распределения частиц по размерам $f_n(R)$ рассчитывалась по интегральному уравнению

$$J(\lambda) \approx \int f_n(R) R^6 i_0(\lambda R) dR,$$

где $J(\lambda)$ - экспериментальная кривая интенсивности рассеяния;
 $i_0(\lambda R)$ - формфактор рассеяния. Для сферических частиц

$$i_0(\lambda R) = \frac{3(\sin \lambda R - \lambda R \cos \lambda R)}{\lambda^3 R^3}$$

$\lambda = 2\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$; θ - угол рассеяния.

Средний размер частиц $d_{\text{ср}}$ вычислялся при помощи машинной обработки кривых. Более подробно процедура обработки данных представлена в [1].

Удельную поверхность образцов определяли методом адсорбции десорбции аргона. Истинную плотность определяли с использованием гелиевого пикнометра (Micrometrics Auto Picnometer 1320).

§2. СОХРАНЕНИЕ УГЛЕРОДА ВО ВЗРЫВНЫХ КАМЕРАХ

2.1. Введение

Знание состава продуктов взрыва (ПВ) имеет большое значение, поскольку позволяет непосредственно вычислять общий тепловой эффект реакций детонационного превращения, работоспособность зарядов ВВ, предоставляет исходный материал для проверки и корректировки термодинамических расчетов детонации.

Ранее определение состава ПВ обычно совмещалось с определением теплоты взрыва и проводилось на калориметрических установках с вакуумируемым рабочим объемом от единиц до нескольких десятков литров [2,3]. Особое внимание уделялось определению состава газообразных продуктов взрыва, а количество образовавшегося конденсированного углерода (КУ) вычислялось из уравнений массового баланса.

Образовавшиеся в результате детонации продукты обладают, кроме тепловой, высокой кинетической энергией, и затем при торможении на стенках камеры происходит их разогрев, что вызывает [3] появление интенсивных "вторичных" эндотермических реакций, существенно изменяющих "замороженный" в результате расширения состав ПД.

В работах [2,3] для подавления "вторичных" реакций заряды ВВ помещались в толстостенные оболочки, изготовленные из различных материалов. Так в [2] приведены данные исследований детонации зарядов из тротила и гексогена в стеклянных и латунных оболочках, в [3] рассмотрен обширный спектр ВВ в оболочках из Ag, Al_2O_3 , NaCl, Ругех. Обнаружено, что с ростом мощности инициатора

увеличивается количество углерода ПВ и отношение CO_2/CO . С появлением взрывных камер и особенно после обнаружения в ПВ ряда вторичных ВВ ультрадисперсной алмазной фазы углерода (УДА) проблема сохранения ПД вновь стала актуальной. Теперь исследователей прежде всего интересует количество выделившегося конденсированного углерода, его фазовый состав и морфология частиц.

При взрывах в герметичных взрывных камерах заряд ВВ помещают в массивную оболочку (вода, металлы) [4,5], либо подрывают в среде инертных по отношению к углероду газов (инертные газы, азот, углекислый газ, газообразные продукты детонации) [6-8].

В следующем пункте приведены результаты [8], полученные с использованием единой экспериментальной методики, для двух существенно различных внешних условий охлаждения ПД: 1) газообразный азот, 2) массивная оболочка из льда.

2.2. Методика и результаты эксперимента

Эксперименты проводились на установке КВ-0.2. Масса заряда ВВ $M_{\text{ВВ}} \approx 100$ г, состав ТГ 50/50 (литой), бустер из окфола 10 г, высоковольтный детонатор ЛД-34 (массой $\approx 0,8$ г). Анализ конденсированных продуктов детонации проводился согласно пп. I.3. §1.

В первом варианте (свободные заряды) взрывная камера перед подрывом вакуумировалась до остаточного давления ≈ 100 Па, и затем заполнялась газообразным азотом до заданного давления. Во втором варианте заряды перед подрывом помещались в изготовленные в специальных формах и охлажденные жидким азотом ледяные оболочки различного внешнего диаметра. Подрывы проводились в воздушной атмосфере или в газообразном азоте при нормальном давлении.

На рис. 3-5 приведены полученные в данной работе экспериментальные данные относительного выхода КУ ($C_{\text{КУ}} = M_{\text{КУ}}/M_{\text{ВВ}}$) и содержания алмаза $C_{\text{УДА}}$ в конденсированном углероде ($M_{\text{УДА}}/M_{\text{КУ}}$) в зависимости от внешних условий охлаждения ПД.

Видно, что с увеличением давления азота в камере или массы ледяной оболочки выход КУ и $C_{\text{УДА}}$ увеличиваются, а после достижения максимума остаются неизменными. Используя оболочку,

можно достаточно эффективно сохранять ПД в экспериментах, когда взрывная камера перед подрывом заполнена воздухом (рис.4, кривая б)). Некоторое снижение выхода КУ в этом случае объясняется тем, что заряд ВВ со стороны бустера остается свободным, в результате имеется непосредственный контакт горячих ПД с кислородом воздуха, что приводит к окислению части углерода.

Из сопоставления рис. 3-5 видно, что хотя предельное содержание УДА в КУ одинаково, выход КУ для двух способов охлаждения ПД отличается и составляет 9,6 и 10,4% соответственно. Причиной этого может быть относительно неполное превращение поверхностного слоя заряда ВВ без оболочки, что существенно проявляется при малых диаметрах (из-за быстрой разгрузки с поверхности заряда).

2.3. Исследование фазового состава детонационного углерода

Результаты исследования состава образцов методом РФА приведены в таблице I. В ней же представлены данные об удельной поверхности образцов шихты, истинной плотности и значения средних размеров частиц КУ, полученные методом SAXS. В пределах точности методов полученные данные согласуются друг с другом.

Видно, что состав КУ существенно изменяется с изменением давления азота во взрывной камере. При низких давлениях азота шихта содержит в основном рентгеноаморфный углерод с небольшой примесью высокодисперсных графита и алмаза. С увеличением давления азота содержание алмазной фазы повышается. При этом увеличивается также средний размер областей когерентного рассеяния графита и алмаза.

2.4. Данные электронной микроскопии

Сопоставление темнопольных и светлопольных снимков продуктов синтеза, полученных при различных давлениях, свидетельствуют о неравномерности распределения в объеме образцов алмазных и графитоподобных частиц, т.е. существуют ассоциаты частиц с повышенным содержанием алмазов и ассоциаты частиц с повышенным содержанием графитоподобных частиц.

Частицы, полученные при низком начальном давлении азота, содержат (рис.5):

- а) частицы углерода с развитой турбоостратной структурой, представляющие собой сферы 40–80 Å, в которых могут быть выделены упорядоченные фрагменты графита размером 20–30 Å;
- б) частицы чешуйчатой формы размером до 200 Å с протяженной разупорядоченной графитной структурой;
- г) аморфные частицы размером от 50 до 250 Å;
- д) частицы со структурой алмаза размером от 25 до 150 Å, как правило, капсулированные в объеме частиц а) и в).

Повышение начального давления в камере приводило к исчезновению частиц а), уменьшению относительной доли частиц б) и к увеличению доли алмазных частиц. В образцах, полученных при относительно высоких давлениях азота, практически отсутствуют сферические частицы с турбоостратной структурой (частицы а)) и существенно ниже содержание частиц чешуйчатой формы (частиц б)).

Важно отметить, что на электронно-микроскопических снимках высокого разрешения не наблюдается выхода на поверхность частиц кристаллической решетки алмаза. Поверхностный аморфизованный слой алмазных частиц имеет толщину от 3 Å и более.

2.5. Обсуждение результатов

Взрыв заряда ВВ в ограниченном, герметичном объеме, заполненном инертной по отношению к продуктам детонации (ПД) газообразной средой, является многостадийным процессом и включает всебя: 1) детонацию заряда ВВ, 2) изэнтропическое расширение продуктов детонации, 3) установление термодинамического равновесия между ПД и средой, 4) теплообмен со стенками камеры.

При расширении продуктов детонации в камере возникает сложное течение с циркуляцией сходящихся и расходящихся УВ, в которых может происходить их значительный перегрев. Газодинамическое рассмотрение процесса расширения ПД во взрывной камере сделано в главе 3.

Кроме того уменьшение давления охлаждающего газа в камере влечет за собой увеличение эффективной температуры продуктов детонации. С одной стороны это приводит к сдвигу химического

равновесия в реакциях $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ и $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}$ все больше влево, что проявляется в снижении выхода конденсированного углерода в результате его газификации, рис.3 а). Так как процесс газификации происходит по поверхности частиц, естественно связать с ним наблюдаемое методами РФА и SAXS уменьшение среднего размера частиц углерода и увеличение удельной поверхности образцов при снижении давления азота в камере (табл. I).

С другой стороны, происходит частичный отжиг алмазной фазы в неалмазные формы углерода, что проявляется в снижении содержания УДА в детонационном углероде, рис.3 б). Согласно данным электронной микроскопии можно сделать вывод, что сферические частицы с турбостратной структурой образуются не в процессе детонационного превращения, а на более поздних стадиях взрыва, в результате отжига алмазных частиц.

Отдельно следует отметить обнаруженный факт неравномерного распределения различных фаз углерода в образцах, о чем свидетельствуют светлопольные и темнопольные снимки. В настоящее время трудно сказать, с чем именно это связано, и может, например, объясняться наличием зон для преимущественного роста тех или иных фаз углерода в детонационной волне или отличием условий охлаждения, в которые попадают различные области продуктов детонации (например перегрев части ПД в циркулирующих в камере ударных волнах и т.п.).

§3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ СИНТЕЗА.

МАСШТАБНЫЙ ЭФФЕКТ.

3.1. Электропроводность продуктов детонации.

Процесс конденсации углерода при детонации изучен недостаточно и прямые экспериментальные данные по его кинетике практически отсутствуют. В работе [9] была предпринята попытка связать измеряемые величины электропроводности продуктов детонации зарядов типа тротил/гексоген в различном соотношении с образованием алмаза в детонационной волне. Предполагалось, что появление алмазной фазы будет заметно снижать электропроводность продуктов детонации. В настоящее время существует и другая работа, использующие подобную методологию [10].

Важным результатом такого подхода является то, что время спада электропроводности в детонационной волне по порядку величины совпадает с длительностью зоны химических реакций исследованных ВВ, что в соответствии с вышесказанным свидетельствует в пользу предположения об образовании алмазной фазы в зоне химических реакций т.е. химшике.

Однако следует отметить, что данные о электропроводности продуктов взрыва дают качественную информацию только о массовом содержании алмазной фазы и ничего не говорят о ее дисперсности.

3.2. Зависимость скорости детонации от плотности ВВ

Еще одним фактом в пользу гипотезы зарождения алмазной фазы в зоне химических реакций, по мнению ряда авторов, является наличие изломов на зависимостях скорости детонации богатых углеродом ВВ от их начальной плотности.

Экспериментально такой излом был впервые обнаружен Уризаром, Джонсом и Смиттом для ТНТ при $\rho \sim 1.55 \text{ г/см}^3$ [11]. Поскольку факт образования УДА в то время был еще не известен, наличие излома не получило исчерпывающего физического объяснения, хотя в работе [12] была сделана попытка связать его с изменением в механизме коагуляции углерода.

В настоящее время список ВВ, имеющих подобные изломы на зависимостях скорости детонации от начальной плотности, все более расширяется [13-15]. Подробное рассмотрение этого факта проведено в главе I. Мы вернемся к обсуждению этого вопроса во втором томе отчета.

3.3. Масштабный эффект.

Большой интерес (что объяснялось поиском возможностей расширения практического использования данного метода синтеза) представляет изучение масштабного эффекта, т. е. влияния размеров заряда ВВ на дисперсность образующейся алмазной фазы.

Исследования показали, что рост частиц алмаза в детонационной волне обычных ВВ существенно ограничен: при увеличении размеров заряда более чем на порядок адекватного изменения среднего размера УДА не наблюдается (см. Табл.2).

Кроме того, поскольку единственно инвариантной зоной при изменении размеров заряда ВВ является зона химических реакций, эти данные позволили сделать вывод о том, что синтез УДА (зарождение и рост частиц) в основном заканчивается в этой зоне [16]. Более поздние исследования с зарядами из ТГ массой до 150 кг. подтвердили эти выводы [17].

Не обнаружено также влияния на рост частиц УДА и внешних условий охлаждения [18]. Так, при взрыве зарядов ВВ в газообразном азоте, под давлением, достаточным для подавления "вторичных" реакций, и аналогичных зарядов в массивной ледяной оболочке средний размер и распределение частиц УДА по размерам существенно не изменились (Табл.2).

Сказанное не отрицает, что увеличение размеров зарядов или изменение внешних условий охлаждения могут оказывать влияние на формирование вторичных структур, образующихся из частиц УДА, и на совершенство строения (например, огранки, дефектности) самих этих частиц, что требует дополнительного исследования и составляет предмет самостоятельного интереса.

ЛИТЕРАТУРА

- I. Kolomiichuk V.N., *React.Kinet.Catal.Lett.* 20, 123 (1982)
2. Апин А.Я., Велина Н.Ф., Лебедев Ю.А. О полном использовании энергии взрыва // ПМТФ.-1962,- N 5.- С.96-106.
3. Ornellas D.L. Calorimetric determinations of the heat and products of detonation for explosives. UCRL-52821, Lawrence Livermore National Lab.(USA), 1982.
4. Волков К.В., Даниленко В.В., Елин В.И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // ФГВ.- 1990,-26, N 3.-С.123-125.
5. Саввакин Г.И., Трефилов В.И. Формирование структуры и свойств ультрадисперсных алмазов при детонации в различных средах конденсированных углеродосодержащих взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом // Докл. АН СССР.-1991.- 321, N 1.- С.99-103.
6. Volk F., Schedlbauer F. Detonation products of less sensitive high explosives formed under different pressures of argon and in vacuum: *Prer. Papers 9th Symp. on Detonation.*- Portland, 1989.- P. 384-392.
7. Петров Е.А., Сакович Г.В., Брыляков П.М. Условия сохранения алмазов в процессе детонационного получения // Докл. АН СССР.- 1990.- 313, N 4.- С. 862-864.
8. Мальков И.Ю. Сохранение углерода во взрывных камерах // ФГВ.- 1993,-29, N 5. С.
9. Ставер А.М., Ершов А.П., и др. Исследование детонационного превращения конденсированных ВВ методом электропроводности// Физика горения и взрыва.-1984.- 20, N 3.- С 79-83.
10. Антипенко А.Г., Першин С.В., Цаплин Д.Н. Влияние фазового состава углерода на электропроводность продуктов детонации тротила и его смесей с гексогеном// Химическая физика процессов горения и взрыва. Проблемы горения и взрыва.- Материалы IX Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1989, С.104-107.
- II. Urizar M.J., James E., Smith L.G. Detonation velocity of pressed TNT // *Phys.Fluids.*-1961.- 4, N 2.- p.262-274.
12. Mader Ch.L. Numerical modeling of detonation.- Berkly- Los Alamos-London: California Press, 1979.

13. Дремин А.Н., Першин С.В и др. Об изломе зависимости скорости детонации от начальной плотности ТНТ // Физика горения и взрыва.-1989.- 25, N 5.- С.141-144.
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.
15. Першин С.В., Петров Е.А., Цаплин Д.Н. Образование алмаза при детонации динитродиазапентана// X Симпозиум по горению и взрыву: Тезисы докладов.- Черногоровка, 1992.
16. Titov V.M., Anisickin V.F., Mal'kov I.Yu. Synthesis of ultrafine diamonds in detonation waves : Prepr. Papers 9th Symp. on Detonation.- Portland, 1989.- P. 175-183.
17. Выскубенко Б.А., Даниленко В.В. и др. Влияние масштабных факторов на размеры и выход алмазов при детонационном синтезе Физика горения и взрыва.-1992.-28,N2.-С.108
18. Kolomijchuk V.N., Mal'kov I.Yu., An Investigation of ultrafine diamonds synthesis under detonation of high explosives. Fizika gorenija i vzryva. 1993, 29, N1, 120-128.

Таблица I.

Фазовый состав и дисперсность продуктов взрыва смеси гексогена и TNT (50/50) при различных начальных давлениях азота во взрывной камере

Давление N ₂ атм	S _{уд} м ² /г	ρ* г/см ³	Данные РФА		Данные SAXS** d _{ср} , Å
			содержание и средний размер d _{ср} , Å частиц алмазов	содержание и средний размер d _{ср} , Å частиц графита	
I	643	2,79	<10%, 40 много аморфной фазы	90%, 20	26
I,5	627	--	-- много аморфной фазы	--	26
2,5	468	2,85	30%, 45	70%, 17	--
3	--	2,86	70%, 45	30%, --	37,3
7	450	2,89	75%, 50	25%, 25	48
10	415	3,09	75%, 50	25%, 25	50

* - измерена с использованием гелиевого пикнометра

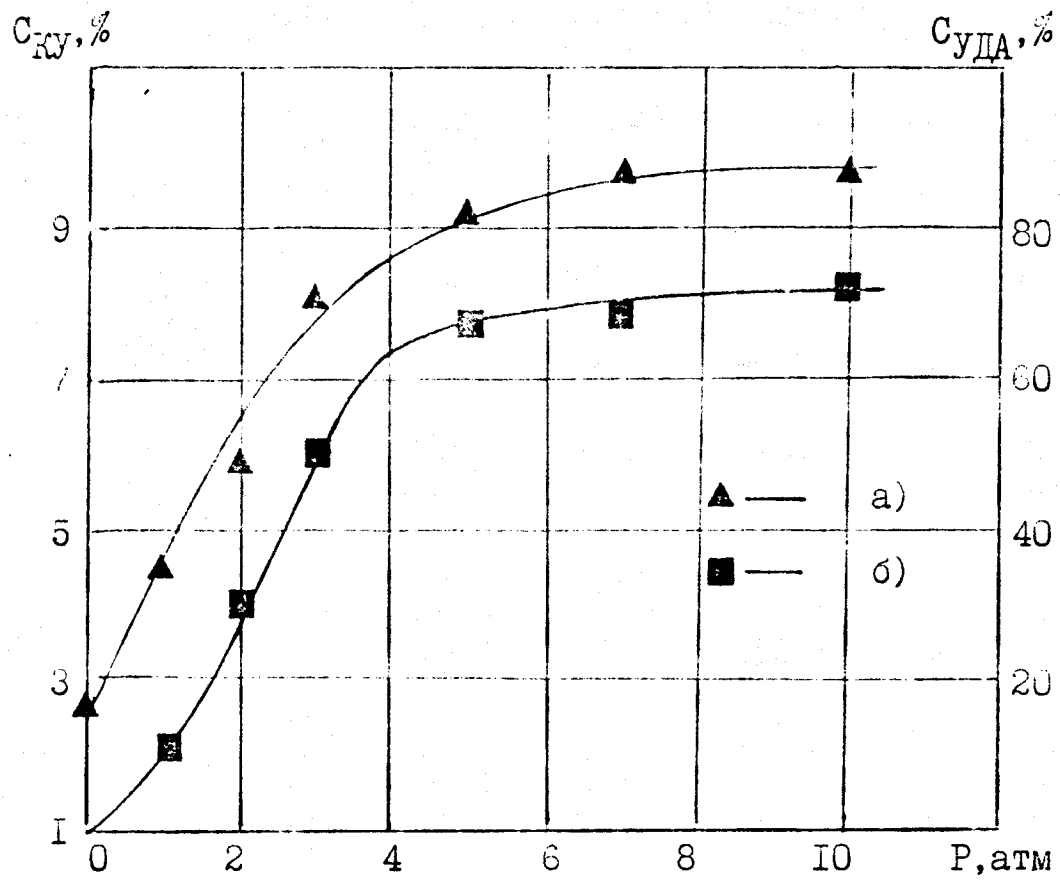
** - средний размер вычислялся методом машинной обработки кривых распределений частиц по размерам в диапазоне 0-300 Å.

ТАБЛИЦА 2

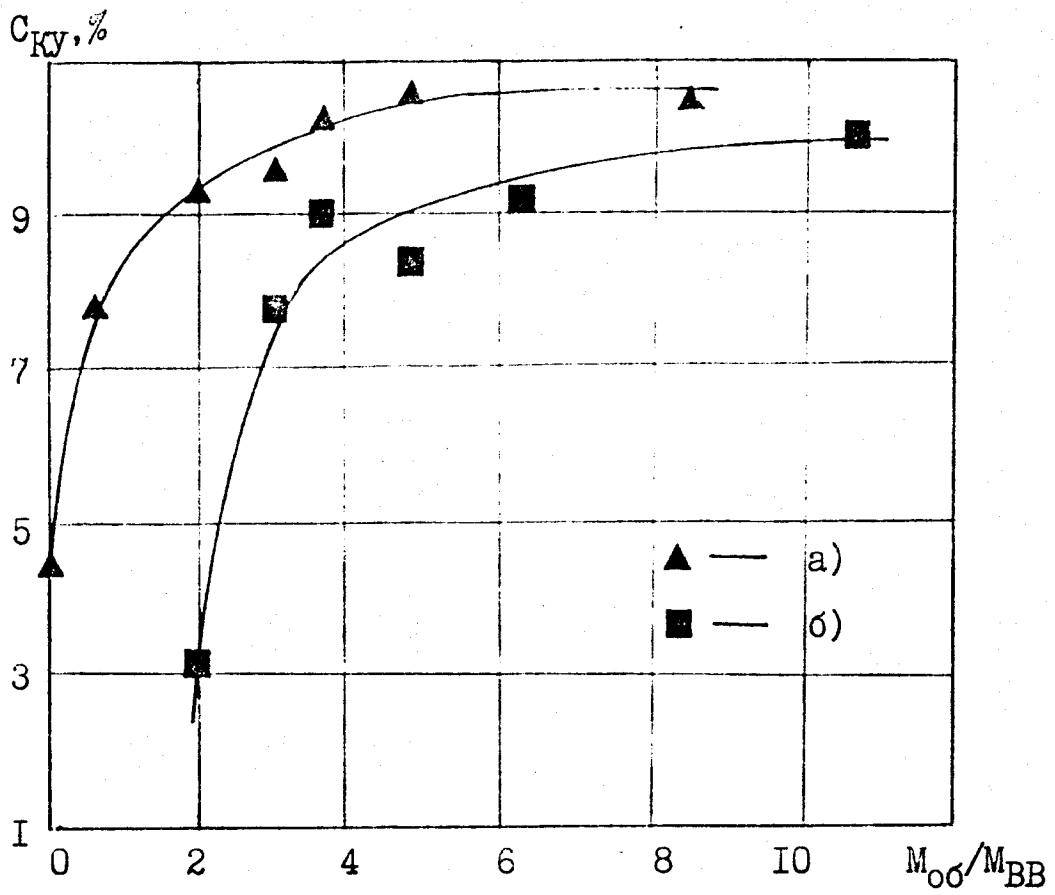
Влияние размеров заряда ВВ и внешних условий сохранения продуктов взрыва на выход и состав конденсированного углерода

N	$M_{ВВ}, г$	геометрия заряда	способ инициирования; условия взрыва	$M_{КУ}/M_{ВВ}, \%$	$M_{УДА}/M_{КУ}, \%$	SAXS* $d_{ср}, \text{Å}$
1	1560	шар, $\varnothing 124$	из центра; $CO_2, P=5,1 \text{ атм}$	9-10	70	54,6
2	1520	цилиндр, $\varnothing 39$	с торца; $CO_2, P=5,0 \text{ атм}$	9-10	80	55,0
3	100	цилиндр, $\varnothing 30$	с торца; $N_2, P=10 \text{ атм}$	9,6	72	51,0
4	100	цилиндр, $\varnothing 30$	с торца; лед, $M_{OO}=700 \text{ г}$	10,4	71	53,0

* - средние размеры приведены для частиц алмаза

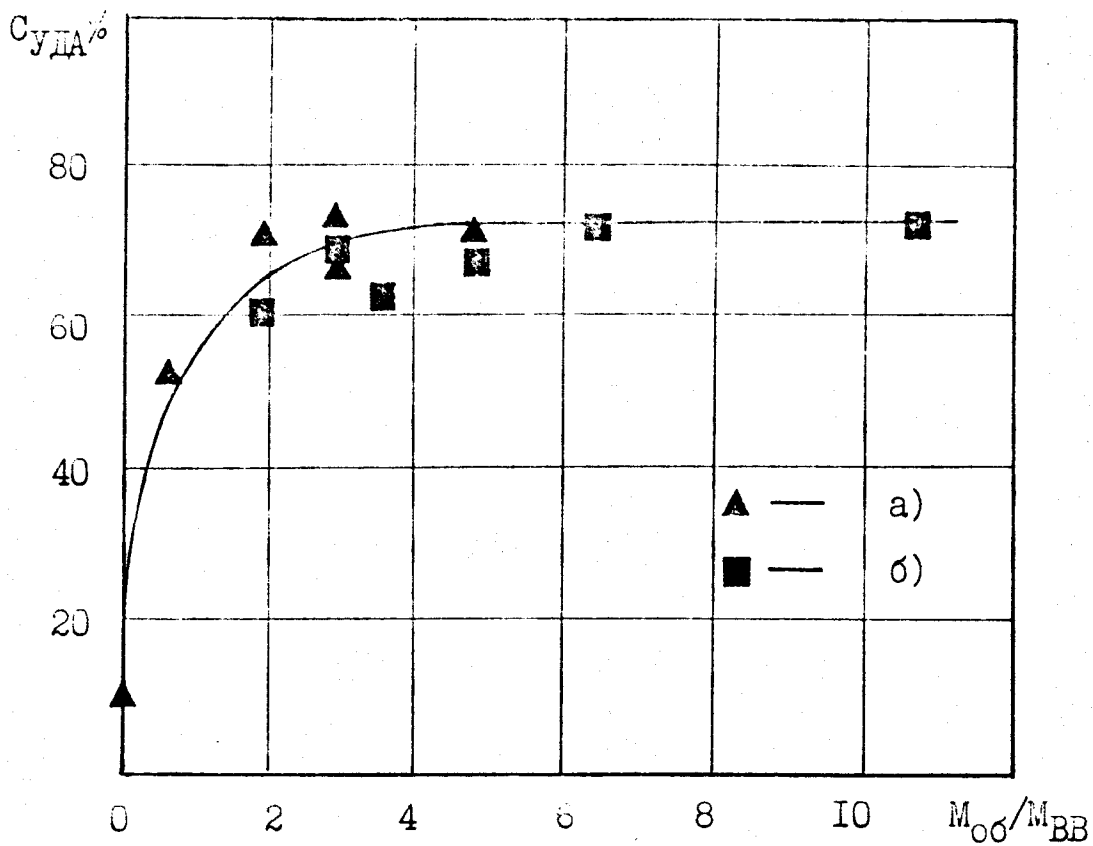


Зависимость выхода конденсированного углерода - а) и содержания в нем алмазной фазы - б) от начального давления азота в камере.

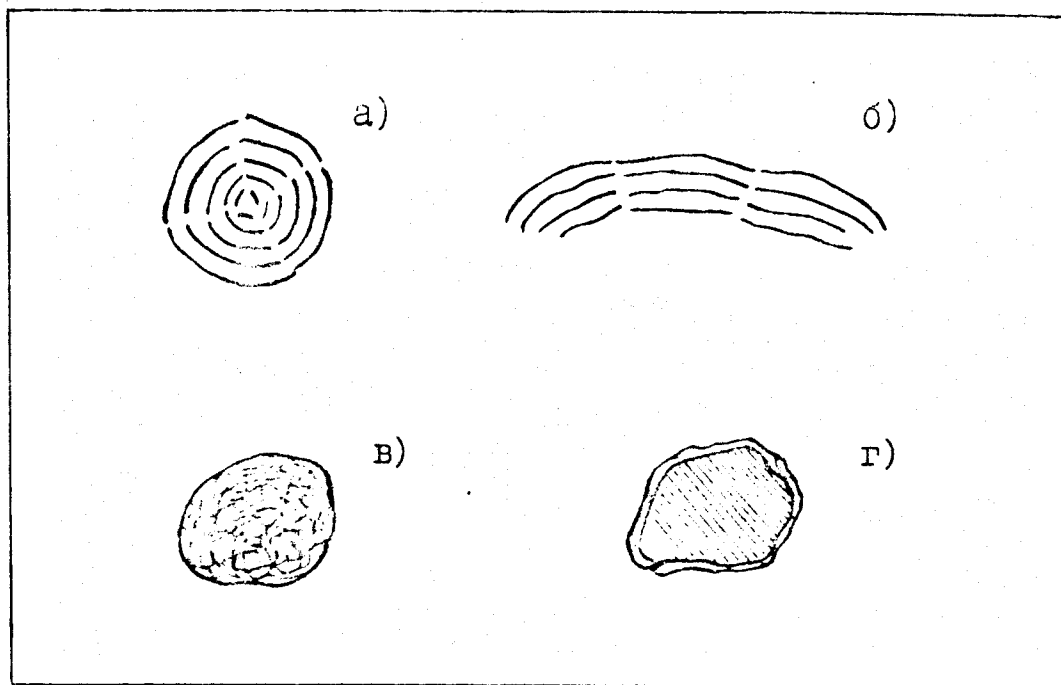


Зависимость выхода конденсированного углерода от массы оболочки: а) азот, б) воздух.

Рис. 4.



Зависимость содержания алмазной фазы в конденсированном углероде от массы оболочки: а) азот, б) воздух.



Типы частиц детонационного углерода.

ГАЗОДИНАМИКА ВЗРЫВА В КАМЕРЕ

Как уже упоминалось, взрывной синтез должен проводиться в инертной среде. Вначале предполагалось, что свойства этой среды не имеют особого значения, поскольку синтез происходит при детонации в области высоких давлений. Однако эксперимент показал явную зависимость выхода алмаза от состава заполняющего камеру газа и от его начального давления. Ниже рассматривается динамика взрыва в замкнутом объеме. Указываются основные выводы, важные для процесса синтеза. Изложение в основном следует работе [1].

Существует мнение, что при расширении продуктов детонации (ПД) в замкнутом объеме их температура в общем падает, оставаясь ниже значения за фронтом детонационной волны. Численные расчеты полей температуры при сферически симметричном взрыве заряда во взрывной камере, описанные ниже, не подтвердили таких ожиданий. Напротив, оказалось, что в заметной доле массы ПД достигаются температуры, в несколько раз превышающие температуру Чепмена-Жуге. Этот эффект связан в основном не со сферической кумуляцией, а со сложной структурой течения при расширении ПД и последующей циркуляцией ударных волн (УВ).

В настоящее время опубликовано много расчетов взрыва заряда ВВ в газовой среде, начиная с [2]. В [3, 4] рассмотрен взрыв во взрывной камере; исследованы нагрузки, действующие на стенку камеры. Термическое состояние продуктов при взрыве в камере не рассматривалось. Между тем распределение температуры в пространстве и времени может влиять на свойства и конечный состав ПД, в особенности на выход алмаза.

Состояние ПД в условиях сильного расширения до сих пор не вызывало заметного интереса, так как основная часть работы взрыва производится плотными ПД. Однако на температуру внутри камеры могут влиять особенности расширения при относительно низких давлениях. В частности, оказались важными свойства газа, заполняющего взрывную камеру.

Рассматривается сферический заряд ТГ 50/50, расположенный в центре взрывной камеры. После выхода детонации на поверхность заряда начинается расширение ПД в окружающий газ. Движение газа и ПД описывается уравнениями газовой динамики в лагранжевых координатах

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{v_0}{R^2} \frac{\partial x^2 u}{\partial R}; \quad \frac{\partial u}{\partial t} + v_0 \frac{x^2}{R^2} \frac{\partial p}{\partial R} = 0;$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + p \frac{\partial v}{\partial t} = 0; \quad \frac{\partial x}{\partial t} = u,$$

где v – удельный объем; u – скорость; v и R – эйлерова и лагранжева координаты; p – давление; ε – внутренняя энергия. Задача решалась методом искусственной вязкости по разностной схеме [5]. В центре камеры и на стенке $u = 0$. Уравнение состояния ПД в виде $p = p(v, \varepsilon)$ взято из [6]. Газ, заполняющий камеру, считался идеальным с постоянным показателем адиабаты γ . Температура расширившихся ПД вычислялась по полученным значениям p и v как для идеального газа в предположении, что средняя молекулярная масса $\mu = 30$ г/моль. Разумеется, это дает большую ошибку для ПД в плотном состоянии, однако представляющие интерес высокие температуры возникают после расширения, когда ПД уже можно считать идеальным газом.

Варианты расчетов даны в таблице 1. Варьировался вид (т. е. μ и γ) и начальное давление газа p_0 . Рассматривались различные отношения L радиуса камеры к радиусу заряда R_0 и в случае CO_2 ($L = 12$) два режима инициирования – мгновенная детонация и точечное. В остальных случаях задавалось точечное инициирование, как основной режим.

Табл. 1

	Газ	L	μ	ν	p_0 , атм
1		12			
2	CO_2	16.3	44	1.25	1
3		20			
4	Воздух	13.4	29	1.25	0.01
5	Ar	16.3	40	1.67	1
6	N_2	16.3	28	1.25	1
7					2.5

На рис. 1 приведены профили давления в зависимости от эйлеровой координаты для различных моментов времени (вариант 1, точечное инициирование). Условно принято $R_0 = 1$ см. При увеличении радиуса заряда с сохранением геометрического подобия ($L = \text{const}$) пропорционально повысятся все времена. В момент $t = 0$ волна детонации вышла на поверхность заряда. Тейлоровский профиль при $t = 0$ получался отдельным решением автомодельной задачи. Масштаб для этого графика указан слева. Следующие кривые изображают подход ударной волны к стенке камеры и начало ее отражения. Вертикальные риски отмечают положение границы раздела ПД – окружающий газ.

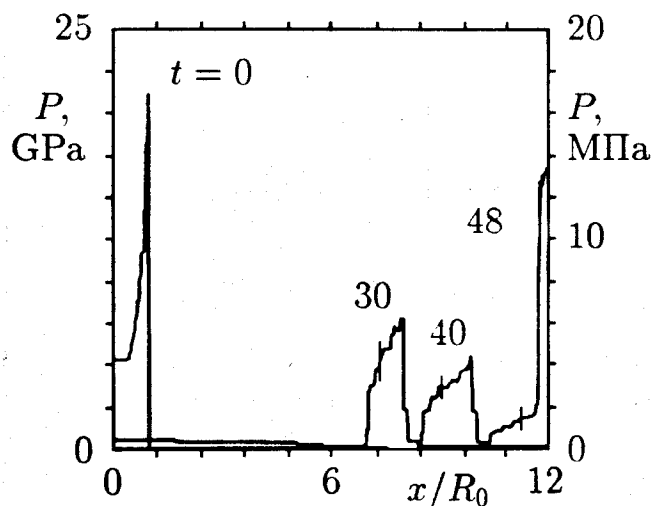


Рис. 1.

Отметим важный факт: от этой границы в сторону разлетающихся ПД идет так называемая внутренняя ударная волна. Последняя обнаружена в численных расчетах еще в работе [2] и связана со сферической расходимостью течения. Давление в расширяющихся ПД падает быстрее, чем на границе раздела, и формируется сначала слабая, а затем ярко выраженная УВ, направленная к центру симметрии. Скорость волны относительно вещества меньше скорости течения, и поэтому на ранних стадиях она сносится потоком, и ее фронт перемещается наружу в эйлеровых координатах.

В момент подхода УВ в газе к стенке камеры во всех вариантах расчетов внутренняя волна успевает сжать основную часть

массы ПД (кроме взрыва в вакууме, вариант 4). Таким образом, продукты детонации делятся на сравнительно разреженное внутреннее ядро и более плотную "оболочку", которую успела сжать внутренняя УВ.

На рис. 2 изображены моменты отражения. При $t = 52$ мкс УВ, отраженная от стенки, дошла до границы раздела более плотных ПД с газом и распалась на две. В момент $t = 90$ мкс отраженная сходящаяся волна уже догнала внутреннюю, слилась с ней и сжимает малоплотное ядро ПД. Зависимость температуры от координаты приведена также для $t = 90$ мкс. Во внешнем слое ПД $T < 2000$ К, тогда как при сжатии разреженного внутреннего ядра достигаются значения $(6 - 8) \cdot 10^3$ К. Такая резкая разница возникает из-за того, что сжатие примерно до того же давления во внутренней области происходит однократно, а во внешней — в двух волнах: внутренней и отраженной от стенки камеры.

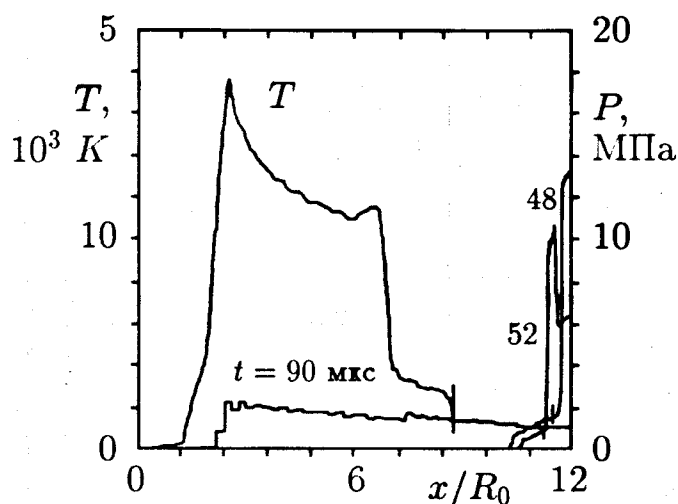


Рис. 2.

Далее волна отражается от центра, доходит до стенки и процессы повторяются с меньшей интенсивностью. Менее существенны отражения от двух внутренних границ: границы раздела ПД-газ и контактной поверхности горячих и относительно холодных ПД. Постепенно газодинамические процессы затухают, и реализуется сильно неоднородное распределение температуры по радиусу: горячее ядро, затем сравнительно холодный слой ПД и опять сильно нагретый окружающий газ. Через более длительное

время температуры должны выровняться после перемешивания.

При расчетах запоминалась температура в 20 лагранжевых точках (элементах массы) ПД в зависимости от времени. На рис. 3а приведены эти температурные истории для нескольких точек в порядке уменьшения максимальной температуры. Массы элементов одинаковы, нумерация начинается изнутри, $T(t)$ вычисляется в середине каждого элемента. Масштаб для линий 1 и 3 указан слева, для остальных – справа. Максимальные значения достигаются при первом отражении волны от центра. Видно, что в ядре однократное сжатие приводит к более высоким T (кривые 1 и 3).

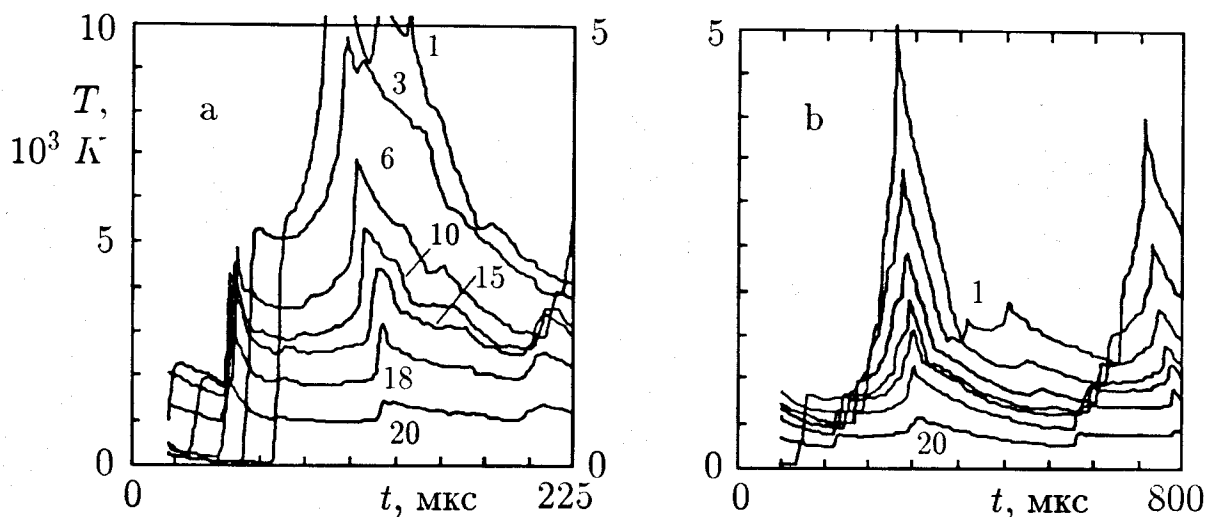


Рис. 3.

Для сравнения на рис. 3б приведены те же графики для случая большего радиуса камеры ($L = 20$) при $R_0 = 1$ см (вариант 3). Здесь температуры явно ниже. Ярко выраженное внутреннее ядро отсутствует, хотя величина T плавно повышается к центру из-за сферической кумуляции. В этом случае внутренняя УВ успевает пройти середину первого элемента массы до прихода отраженной от стенки волны.

Влияние радиуса камеры демонстрирует рис. 4. По горизонтальной оси отложена лагранжева массовая координата в заряде m , нормированная на единицу, по вертикальной – максимальная за все время процесса температура в данной точке T_{\max} . Графики приведены для вариантов 1 – 3 (CO_2), цифрами указана величина L . При $L = 12$ имеется внутреннее ядро, прогретое примерно до

10^4 К и содержащее 20 ÷ 25% массы ПД.

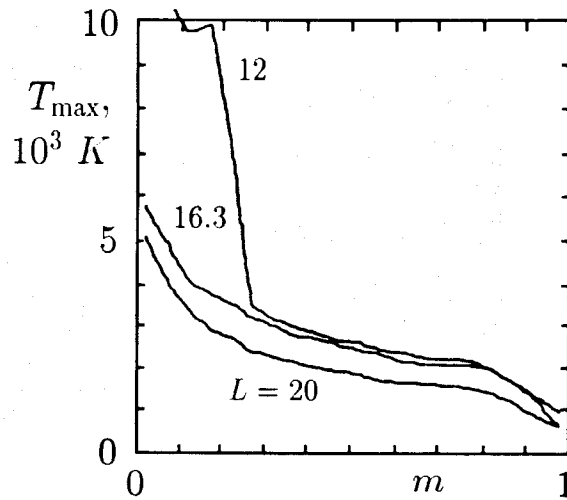


Рис. 4.

На рис. 5 показано влияние газа, заполняющего камеру (т.е. μ и γ) на T_{\max} (варианты 2,5,6). Для всех кривых $L = 16.3$. Хотя в случае углекислого газа в основной массе ПД температура достигается примерно на 150 К больше, чем у азота, у CO_2 нет внутреннего горячего ядра, которое за счет перемешивания сильно нагреет окружающие слои ПД. Значения T в атмосфере аргона всегда заметно выше, что объясняется малой сжимаемостью аргона (одноатомный газ) и, следовательно, меньшей передачей энергии взрыва окружающему газу.

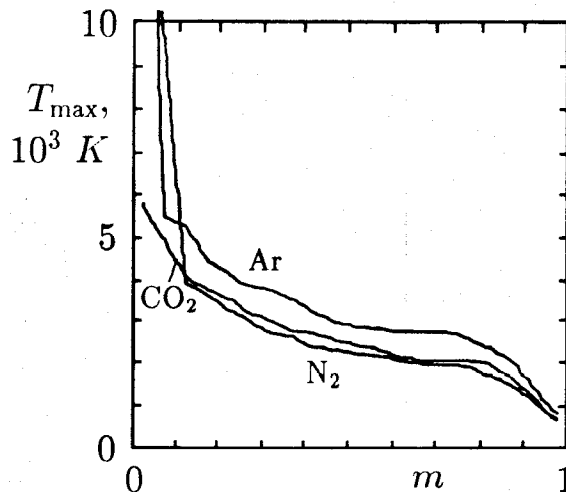


Рис. 5.

Рис. 6 отражает влияние начального давления (варианты 6,7). Везде, кроме центральной области, кривые почти совпадают. Однако при $p_0 = 2.5$ атм нет горячего ядра, так как из-за большей плотности среды внутренняя УВ идет быстрее. Кроме того, в варианте 7 меньше длительность пиков температуры.

Расчеты с точечным инициированием и с моделью мгновенной детонации дают практически одинаковые результаты. Это связано с тем, что при сравнительно больших радиусах камеры течение зависит в основном от выделившейся энергии, а не от деталей ее распределения в начальный момент.

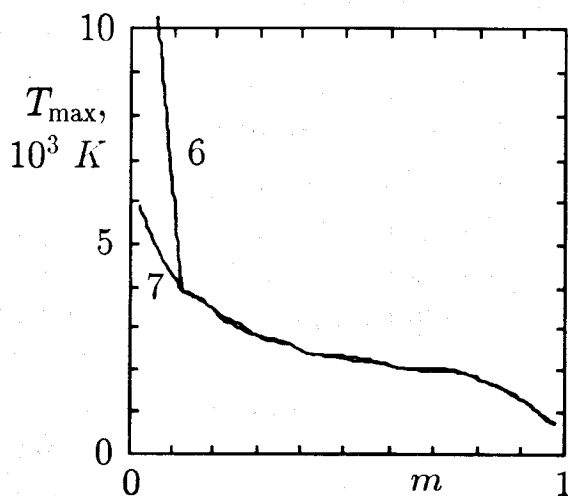


Рис. 6.

Отдельно следует остановиться на взрыве в вакууме (вариант 4). При малой плотности газа практически нет сопротивления среды, и при разлете ПД вырабатывается характерный линейный профиль скорости $u \sim x$. Скорость максимальна на границе облака ПД и достигает 7 – 8 км/с. При ударе о стенку именно в граничных областях ПД достигаются максимальные температуры. Укажем еще на одну особенность взрыва в вакууме. Поскольку в этом случае внешней среды, поглощающей энергию, нет, разлет и реверберация волн происходят при постоянной полной энергии ПД. В начальный момент ПД имеют заметную потенциальную упругую энергию. После разлета и остановки течения эта доля энергии перейдет в тепловую и, следовательно, средняя температура ПД будет выше, чем на фронте детонации. По грубым оцен-

кам, она вырастет примерно в 1.5 раза и составит $(4.5 - 6) \cdot 10^3$ К. (Для идеального газа после расширения в вакуум конечная средняя температура равна начальной).

Можно отметить сложный характер течения, возникающего при взаимодействии волн, отраженных от стенки взрывной камеры и от центра, с границей раздела ПД-газ и с внутренней УВ. В результате пространственное распределение T даже после затухания волн сильно неоднородно. Зависимость $T(t)$ в лагранжевых ячейках имеет сложный осциллирующий характер, отражающий попеременное сжатие и расширение газа. В максимумах величина T достигает нескольких тысяч градусов.

Принятое уравнение состояния ПД, видимо, неточно для малых плотностей и высоких температур. Учет изменения состава из-за диссоциации должен уменьшить температурные контрасты. Уравнение состояния окружающего газа также нуждается в уточнении. Поэтому полученные данные носят в основном качественный характер. Не учитывалась также релей-тейлоровская неустойчивость границы раздела. Это до некоторой степени оправдано тем, что максимальные температуры достигаются при первом отражении волны от центра. Последующие пульсации будут, конечно, смазываться перемешиванием.

Тем не менее, приведенные результаты позволяют понять неожиданное влияние газа. Газ можно рассматривать как "тормоз", который поглощает излишнюю энергию и уменьшает конечную температуру. Экспериментальные результаты качественно согласуются с расчетами. Подобных же эффектов можно ожидать в других средах.

Алмазы в центральных областях (в ядре) с очевидностью не могут сохраняться. Роль этой горячей области больше, чем можно судить по ее массовой доле, из-за последующего перемешивания, которое приведет к нагреву соседних слоев. Перемешивание внешних слоев с горячим газом, повидимому, менее существенно из-за низкой температуры внешних слоев и малой плотности газа. Хотя масса центральной нагретой части порядка десяти процентов, ее объем велик из-за малой плотности. Поэтому качественно подобных результатов можно ожидать и при отсутствии

сферической симметрии.

Для основной части температурного распределения зависимость $T(m)$ довольно слаба. Это значит, что малые изменения температуры вблизи предельной по сохранению алмаза затронут значительную долю массы. Следовательно, для увеличения выхода выгоднее производить взрыв в камере большого объема.

- [1] Ершов А.П., Куперштох А.Л. О температуре продуктов детонации при взрыве в камере. // Физика горения и взрыва, 1986. Т. 22, N 3. С.118–122.
- [2] Brode H.L. Blast wave from a spherical charge. // Phys. Fluids, Vol. 2, No. 2, p.217–229 (1959).
- [3] Ждан С.А. Расчет динамической нагрузки, действующей на стенку взрывной камеры. // Физика горения и взрыва, 1981. Т. 17, N 2. С.142–146.
- [4] Белов А.И., Беляев В.М., Корнило В.А. и др. Расчет динамики нагружения стенки сферической взрывной камеры. // Физика горения и взрыва, 1985. Т. 21, N 6. С.142–146.
- [5] Richtmyer R.D. and Morton K.W. Difference Methods for Initial-Value Problems. – Wiley, 1967.
- [6] Куропатенко В.Ф. Уравнение состояния продуктов детонации конденсированных ВВ. // Численные методы механики сплошной среды, 1977, т. 8, вып. 6. С. 68–71.