

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КОАГУЛЯЦИЯ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ
ВО ФРОНТЕ ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ

А.П. Ершов, А.Л. Куперштох

При детонации в конденсированных взрывчатых веществах (ВВ) выделяется углерод в виде ультрадисперсных частиц (~ 30 ангстрем). Особый практический интерес связан с тем, что в ряде случаев образуется алмазная фаза [1, 2]. Во фронте детонации углерод выделяется в виде отдельных атомов или малых групп. При их встречах происходит объединение (коагуляция). Наиболее интересный факт - практическая независимость размеров получаемых частиц от размера заряда ВВ, определяющего время, в течение которого возможна коагуляция [1, 3]. Следовательно, существует механизм ограничения роста частиц. Можно ожидать, что характерный диаметр частиц определяется переходом от кластеров к макроскопическим частицам. Этот переход, по разным данным, происходит в диапазоне от 100 до 1000 атомов (размер $\sim 10 \div 20$ ангстрем) [4].

Частицы таких же размеров возникают и в других условиях (аэрозоли, сажа). Из первичных зерен далее образуются рыхлые, в том числе фрактальные, структуры [5]. Такое поведение характерно и для детонационных алмазов [6].

В [6] авторами построена модель коагуляции с размерным ограничением. Граничный размер, при котором изменяются свойства частиц, входит в модель как феноменологический параметр. В данной работе рассматривается экзотермическая коагуляция углеродных кластеров во фронте детонационной волны. Расчеты демонстрируют коагуляцию малых кластеров, находящихся в продуктах детонации при сравнительно низких температурах. Оцениваются различные эффекты, влияющие на рост частиц.

1. В типичной для детонационного синтеза ситуации продукты реакции находятся в области стабильности алмаза. Давление в среде значительно выше, чем на линии графитизации, а температура примерно на 1000° меньше температуры плавления. Коагуляция с образованием компактных частиц в этих условиях возможна только в том случае, если свойства малых частиц отличаются от "монокристаллических". Условно можно говорить, например, о снижении температуры плавления из-за того, что велика доля поверхностных атомов. Такое снижение на сотни градусов отмечено экспериментально для ряда веществ [4].

Кроме того, процесс объединения малых частиц - экзотермический [7]. Для грубой оценки рассмотрим куб из N частиц, содержащий $N^{2/3}$ атомов на каждой грани. При соединении двух таких кластеров выделяется $\epsilon N^{2/3}$ энергии, где ϵ - энергия связи (≈ 2 эВ для углерода). При высокой температуре теплоемкость

порядка $3k$ на атом, так что нагрев кластера $\Delta T \sim \varepsilon N^{2/3}/(3k \cdot 2N) \approx 4000 \cdot N^{-1/3}$ градусов. При $N = 1000$ получаем 400 К, то есть близко к температуре, недостающей для плавления углерода. Для сферических частиц после соединения опять в сферу нагрев практически такой же. Более крупные частицы нагреются меньше и коагуляции не произойдет.

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

Взаимодействие кластеров рассчитывалось методом молекулярной динамики. Использовалась стандартная двумерная модель Леннарда – Джонса. Расчеты проводились по алгоритму Верле (в скоростной форме). Можно считать, что кластеры первоначально находятся на расстоянии действия межатомных сил и покоятся, так как тепловые скорости их броуновского движения малы. Система из двух кластеров считалась изолированной, т.е. не взаимодействующей с окружающей средой.

Расчеты показали, что, если начальные температуры частиц малы, то при их соединении средняя температура поднимается из-за экзотермичности, но коагуляции нет (кластеры сохраняют свою форму). Однако в достаточно широком диапазоне температур, несколько меньших температуры плавления, наблюдается интересный механизм коагуляции, напоминающий эффект "смачиваемости".

На рис. 1 приведены последовательные "кадры" взаимодействия двух малых частиц (7 и 19 атомов) правильной "кристаллической" формы. Начальная температура частиц составляла 0.13ε и 0.17ε (недалеко от 3000° К). Видно постепенное растекание меньшей частицы вплоть до монослоя по поверхности более крупной. За время порядка 2 пс произошла полная коагуляция с образованием частицы, форма поверхности которой близка к двумерной сфере. Средняя температура при этом повышается примерно на 2000° . В случае наличия на поверхности вакансий или лишних атомов процесс коагуляции облегчается.

Атомы, находящиеся на поверхности кластера, имеют меньше связей с другими: 3 ÷ 4 вместо 6 (в плоской постановке). Для их миграции вдоль поверхности в процессе слияния требуются относительно небольшие флуктуации кинетической энергии. В этом смысле поверхностные атомы могут находиться в "ква-

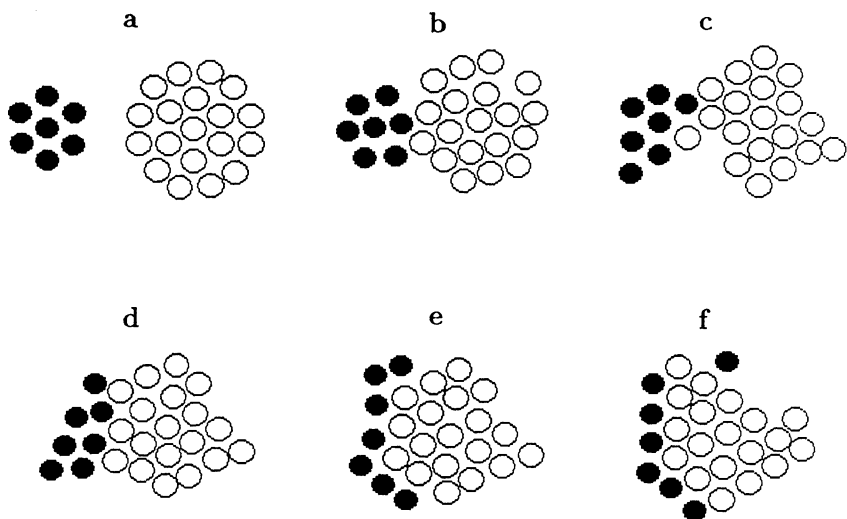


Рис. 1. Взаимодействие двух относительно малых частиц (7 и 19 атомов). Время после начала взаимодействия t , пс: а - 0; б - 0.5; с - 1.1; д - 1.5; е - 2.0; ф - 2.9 .

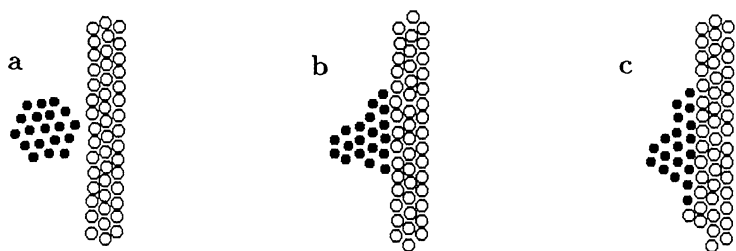


Рис. 2. Модель взаимодействия малой (19 атомов) и "большой" частицы (стенка). Время t , пс: а - 1.5; б - 6.1; с - 7.7 .

зираспавленном" состоянии, в то время как внутри частицы структура строго кристаллическая.

Как показано в [6], в процессе выделения углерода крупные частицы растут за счет потока на их поверхность мелких. Поэтому основной интерес представляет взаимодействие частиц, одна из которых достаточно крупная.

На рис. 2 показано взаимодействие малой (19 атомов) и "большой" частицы, которая моделируется "стенкой" из трех слоев, самый правый из которых фиксирован. Видно "растекание" малой частицы по поверхности большой. Средняя температура при этом повышается более чем на 1000° . Заметим, что при средней температуре продуктов детонации, меньшей температуры плавления, время коагуляции сильно растет с ростом размера кластера из-за определяющей роли редких флуктуаций в эффекте "смачивания". Можно говорить о резкой зависимости кинетики коагуляции от размера частиц (даже без учета экзотермичности). По мере роста частиц до некоторого размера коагуляция затормозится и будут расти агрегаты [6]. Согласно [8], двумерные правильные кластеры при $N \sim 100$ слипаются с сохранением формы. В трехмерном случае это соответствует $\sim 10^3$ атомов, что согласуется с изложенными выше оценками.

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

3. При соударениях частиц возникают локальные повышения давления. Рассмотрим кластер, притягивающийся к плоской поверхности. Если заметная часть энергетического эффекта $\varepsilon N^{2/3}$ используется на ускорение кластера, то он наберет скорость $u \sim \sqrt{2\varepsilon/mN^{1/3}} \sim 5/N^{1/6}$ км/с. При температурах $T \sim 4000^\circ$ К его тепловая скорость $v \sim 3/N^{1/2}$ км/с, что гораздо меньше даже для частицы из десятка атомов. При $N = 10^3$ уже можно пользоваться макроскопическими характеристиками, такими как скорость звука c , и оценить амплитуду давления как $\Delta P = \rho c u / 2 \sim 300$ кбар. При остановке кинетическая энергия переходит сначала в энергию сжатия, а затем термализуется. Реально начинает притягиваться ближайший к стенке слой, затем разгоняются следующие. Поэтому появляются и отрицательные перепады давления примерно того же масштаба. Растягивающие и сдвиговые напряжения возникают также из-за волн разгрузки.

Таким образом, частицы при взаимодействии подвергаются знакопеременным, хотя в среднем положительным, нагрузкам амплитудой в сотни килобар. Этот эффект может существенно влиять на фазовые переходы. Возможно, он объясняет необходимость значительного запаса по давлению для заметного вы-

хода алмаза. К сожалению, в рамках модели Леннарда – Джонса нет возможности представлять различные формы кристаллической структуры.

Из других факторов, которые могут влиять на взаимодействие частиц, следует упомянуть теплоотвод в среду и прямое влияние примесей. Взаимодействие со средой существенно и на стадии разлета продуктов взрыва, когда возникают существенные перегревы среды и частиц [9].

Авторы выражают благодарность В.Ф.Анисичкину и Г.В.Гадияку за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М. // ДАН СССР, 1988. Т. 302. С.611–613.
- [2] Greiner N.R., Phillips D.S., Johnson J.D., Volk F. // Nature, 1988. V. 333. P.440–442.
- [3] Выскубенко Б.А., Даниленко В.В., Лин Э.Э., Мазанов В.А., Серова Т.В., Сухаренко В.И., Толочко А.П. // Физика горения и взрыва, 1992. Т. 28, N 2. С.108–109.
- [4] Нагаев Э.Л. // УФН, 1992. Т. 162, N 9. С.49–124.
- [5] Смирнов Б.М. // УФН, 1986. Т. 149, Вып. 2. С.177–219.
- [6] Ершов А.П., Куперштох А.Л., Коломийчук В.Н. // Письма в ЖТФ, 1990. Т. 16, N 3. С.42–46.
- [7] Смирнов Б.М. // УФН, 1991. Т. 161, N 6. С.171–200.
- [8] Казакова И.В., Анисичкин В.Ф., Гадияк Г.В. // Молекулярно-динамическое моделирование процессов столкновения двумерных кластеров. Препринт 15 – 92, Новосибирск: изд.-во Института теоретической и прикладной механики СО РАН, 1992. 37 с.
- [9] Ершов А.П., Куперштох А.Л. // Физика горения и взрыва, 1986. Т. 22, N 3. С.118–122.

Институт гидродинамики
им. М.А.Лаврентьева
Сибирского отделения РАН

Поступило в Редакцию
22 января 1993 г.