

На правах рукописи

Анисичкин Владимир Федорович

**МЕХАНИЗМ ДЕТОНАЦИОННОГО И УДАРНО-ВОЛНОВОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ОБРАЗОВАНИЕМ
НАНОАЛМАЗА**

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Новосибирск
2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук

**Официальные
оппоненты**

Долгобородов Александр Юрьевич, доктор физико-математических наук, с.н.с., заведующий лабораторией ударно-волновых воздействий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, г. Москва.

Киселев Сергей Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Смовж Дмитрий Владимирович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза новых материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

**Ведущая
организация**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск.

Защита диссертации состоится «8» ноября 2023 г. в «15-00» часов на заседании Диссертационного совета 24.1.150.01 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещён на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Автореферат разослан: 7 августа 2023 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

 И. П. Поздняков

Общая характеристика работы

Совокупность стадий, простых реакций и процессов, из которых складывается явление детонации, в диссертации понимается и исследуется как механизм детонации ЭМ. Кинетика, как более широкое понятие, включает развитие процесса во времени, его механизм и зависимость от условий осуществления.

Современные методы пока не позволяют непосредственно идентифицировать состав промежуточных продуктов быстро протекающих детонационных процессов. Поэтому используются различные косвенные методы, в том числе расчетные.

В Автореферате отметить все критически важные публикации по теме диссертации, затруднительно. Поэтому ниже следующее упоминание некоторых результатов заведомо краткое.

В работе [Липанов и др., 2004] и приведенных там ссылках рассматривается механизм последовательного разложения ЭМ при высоких статических давлениях и температурах, в [Zhang, 2009] при высоких давлениях. Но использованные подходы применимы скорее к статическим условиям.

Спектроскопический метод позволяет делать выводы о некоторых превращениях ЭМ, индуцированных ударной волной (УВ), но пока не дает ответ о последовательности реакций, связанных с выделением свободного углерода в продукты взрыва, например [Dreger et al., 2002; Powell et al., 2018].

Расчеты инициирования и протекания детонационных реакций из «первых принципов», например [Zhang, 2009; Nguyen et al., 2015; Steele, 2023], используют достаточно простые, по сравнению с реальностью, модели объекта исследования. Не учитывают возможной существенной трансформации, частичного разложения ЭМ непосредственно в УВ [Клименко, 1998]. Не объясняют ход и особенности процессов образования свободного углерода при детонации ЭМ.

В обзоре [Handley, et al., 2018] проведен анализ как теоретических, так и экспериментальных работ по проблемам детонации.

Одним из методов изучения хода химических реакций является применение изотопных индикаторов, «меченых» атомов, вводимых в состав молекул реагирующих веществ. Метод «меченых» атомов редко используется в химии детонации, так как ввиду существования критических размеров заряда ЭМ требует наработки значительных количеств (десятки граммов) вещества, содержащего изотопный атом [McGuire et al., 1979; Анисичкин и др., 1989]. Но многие данные о процессе распада молекул и диффузии в зоне детонационных реакций пока практически недостижимы для других методов.

Наноалмазы (НА), как и другие углеродные наноматериалы [Смовж, 2022], нашли и находят все более широкое применение, поэтому

представляет интерес механизм их образования. Предварительные результаты и гипотезы о физико-химической модели явления образования алмаза в продуктах детонации ЭМ были опубликованы, в частности, в работах [Лямкин и др., 1983, 1988; Губин и др., 1984; Van Thiel, et al., 1988].

В работах [Алешаев и др., 2001; Титов и др., 2011] в импульсном синхротронном излучении впервые наблюдалось выделение и рост углеродных частиц непосредственно в процессе детонации ЭМ, но с недостаточным разрешением на начальной стадии детонационного разложения.

Как у нас в стране, так и за рубежом выполнены и опубликованы результаты многих исследований по теме НА [Долматов и др., 2020; Liu et al., 2020].

В работе [Tarver, 2018] изложен механизм детонации ЭМ к настоящему времени наиболее известный, обобщающий полученные в предыдущие годы результаты многих исследований. По такому механизму разложение ЭМ проходит через образование ряда ионов, радикалов и соединений до продуктов детонации и свободного углерода, как конечного продукта превращений. Однако такой механизм детонационного разложения ЭМ не подтверждается приводимыми в диссертации экспериментальными и расчетными данными.

Поэтому с появлением и развитием методов синтеза с помощью ЭМ и из материала ЭМ новых продуктов, возникла необходимость более адекватного и глубокого понимания механизма детонационного превращения ЭМ. Наиболее определенно это проявилось в задачах детонационного синтеза НА из углерода входящего в состав молекул ЭМ и при ударном сжатии невзрывчатых органических веществ.

Актуальность темы

Знание механизма детонационного разложения ЭМ, характера и последовательности протекающих при этом основных химических **реакций, промежуточных продуктов детонации актуально при разработке** новых более эффективных в применениях ЭМ, в том числе в создании методов ударно-волнового синтеза наноматериалов, а также при разработке теории высокоинтенсивных, быстрых химических превращений.

Цели и задачи работы

Основная **цель** диссертации состоит в установлении механизма детонационного превращения органических ЭМ, согласующегося с известными и с впервые полученными с участием **Автора** экспериментальными данными.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

- изучена зависимость состава продуктов взрыва органических ЭМ и невзрывчатых наполнителей в ЭМ от параметров детонации и химического состава исходных веществ;
- методами «меченых» атомов экспериментально установлено распределение атомов углерода исходных ЭМ по продуктам детонации;
- расчетными методами прослежена трансформация промежуточных продуктов детонации, содержащих атомы углерода, от исходного состава ЭМ до конечных продуктов взрыва;
- на основе экспериментальных и расчетных данных установлена последовательность основных стадий и основных химических реакций детонационного и ударно-волнового разложения органических веществ с образованием НА.

Методология и методы исследования

Для достижения поставленной цели применялись как экспериментальные, так и теоретические **методы исследования**.

Экспериментальные методы включали наработку данных по применению разных ЭМ и смесей для детонационного синтеза разных форм наноуглерода, в том числе эксперименты с применением «меченых» атомов углерода, и последующий анализ характеристик продуктов взрыва.

Полученные результаты обрабатывались численно, анализировались на основе теоретических моделей, обобщались и, в результате строилась не противоречивая модель детонационного разложения ЭМ и модель роста алмазных частиц.

Степень разработанности темы исследования

Сочетание методов, основанных на анализе состава продуктов взрыва и методов «меченых» атомов, позволило, на основе теоретических моделей, установить механизм детонационного превращения органических ЭМ, согласующийся с известными и с впервые полученными с участием **Автора** данными, объяснить процессы синтеза и роста алмазных частиц от начальных стадий до конечных, и полностью решить поставленные в работе задачи.

Научная новизна результатов

- впервые с применением «меченых» атомов углерода получены экспериментальные данные о процессах и последовательности детонационного превращения исследованных органических ЭМ, в том числе с образованием НА;
- впервые предложена модель детонационного разложения ЭМ и ударно-волнового превращения инертных органических веществ, адекватная экспериментальным данным по составу углеродосодержащих продуктов взрыва;

- впервые предложена модель и обоснован механизм роста алмазных частиц во фронте детонации объединением в твердом кристаллическом состоянии.

Теоретическая значимость

Полученные результаты являются значительным шагом в развитии теории превращений веществ и кинетики сверхбыстрых химических реакций при высоких давлениях и температурах, и при высоких скоростях нагружения веществ в УВ.

Практическая значимость

Полученные результаты повышают точность прогноза детонационных характеристик вновь синтезируемых ЭМ, смесей разных ЭМ при учете предложенного механизма детонации. Знание характера и последовательности детонационного разложения ЭМ с целевыми добавками позволяет проектировать и оптимизировать составы применяемых ЭМ с добавками, технологии производства детонационных НА и других наноматериалов.

Личный вклад Автора

На защиту выносятся результаты, главным образом, по механизму детонационного разложения ЭМ и ударно-волновому разложению органических веществ, полученные лично **Автором** и опубликованные без соавторов, а также те, в которых вклад **Автора** был наиболее существенным.

Положения, выносимые на защиту

1. Детонационное и ударно-волновое разложение органических веществ состава $C_kH_lN_mO_n$ последовательно протекает через основные стадии с образованием метана и свободного углерода, окисление водорода и дополнительное выделение свободного углерода, частичное окисление свободного углерода.
2. Образование алмазной фазы углерода происходит на начальной стадии детонационного и ударно-волнового разложения органических веществ.
3. Алмазные частицы во фронте детонации растут, в основном, за счет объединения в твердом кристаллическом состоянии.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается:

- большим массивом экспериментальных данных, использованных в анализе детонационных и ударно-волновых процессов;
- высокой точностью метода «меченых» атомов, примененного в исследованиях механизма химических реакций;

- высокой точностью численного анализа полученных экспериментальных данных, на основе которых были сделаны итоговые выводы;
- хорошей предсказательной точностью по составу углеродосодержащих продуктов взрыва органических веществ;
- успешным практическим применением полученных результатов в задаче компактирования алмазных нанопорошков.

Апробация работы

Основные положения настоящей работы докладывались на следующих научных конференциях:

1. Школа-семинар по физике взрыва и применению взрыва в эксперименте. (Новосибирск, 1977).
2. Первый Всесоюзный Симпозиум по макроскопической кинетике и химической газодинамике. (Черноголовка, 1984).
3. Влияние высоких давлений на вещество. (Киев, 1987).
4. IV Всесоюзное совещание по детонации. (Телави, 1988).
5. Ninth Symposium (International) on Detonation. (Portland, Oregon, 1989).
6. American Physical Society topical conference. (Albuquerque. New Mexico, 1989).
7. V Всесоюзное совещание по детонации. (Красноярск, 1991).
8. Advances in New Diamond Science and Technology. ICNDST-4. (Kobe, MYU, 1994).
9. New Models and Numerical Codes for Shock-Wave Processes in Condensed Media. (St. Petersburg, 1995).
10. Межрегиональная конференция с международным участием "Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры". (Красноярск, 1996).
11. Забабахинские научные чтения. (Снежинск, 1999, 2005),
12. IV Всесоюзное совещание International Conference "Shock Waves in Condensed Matter". (St. Petersburg, 2002).
13. Twelfth Int. Detonation Symposium (San Diego, California, 2002).
14. Харитоновские тематические научные чтения. (Саров, 2005, 2017).
15. XIV Симпозиум по горению и взрыву. (Черноголовка, 2008).
16. Sixteenth Int. Detonation Symposium (Cambridge, Maryland, 2018).

Основные результаты работы изложены в 27 публикациях. Из этого количества 19 статей опубликовано в журналах из списка ВАК для публикации результатов докторских диссертаций. 5 научных работ опубликовано в Трудах Международных и Российских конференций. Подготовлено (в качестве Ответственного исполнителя) 2 Отчета ИГиЛ СО РАН, имеется 2 авторских свидетельства на изобретения в области исследований.

Соответствие специальности 1.3.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Материалы диссертации соответствуют п. 1 "экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений" и п. 7 "Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения, детонации, взрывных и ударных волн", паспорта научной специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества (отрасль науки – физико-математические).

Автор признателен В. Ю. Коломийчуку за получение кривых распределения частиц НА по размерам. В. М. Титову и В. А. Коптюгу за помощь в организационном обеспечении исследований с применением «меченых» атомов углерода. И. Ф. Салахутдинову за синтез ЭМ с «мечеными» атомами углерода. Б. Г. Дерендяеву за помощь в проведении анализа состава продуктов взрыва. И. Ю. Малькову и А. Н. Старостиной за помощь в проведении взрывных экспериментов. В. В. Митрофанову, А. П. Ершову, Н. В. Козыреву, Е. А. Петрову за полезные обсуждения.

Немного истории. Работы, результаты которых изложены в диссертации и выносятся на защиту, проводились с 1989 г., а затем параллельно с пионерскими исследованиями процессов детонации и образования НА в синхротронном рентгеновском излучении [*Алешаев и др.*, 2001; *Титов и др.*, 2011; *Аминов и др.*, 2015].

Полученные в синхротронном излучении результаты, как их интерпретировали авторы, согласовывались с классической моделью детонации [*Tarver*, 2018], и ряда других авторов, с выделением свободного углерода и образованием алмазных частиц на заключительных стадиях детонационного разложения ЭМ. Активное продвижение выводов, сделанных на основе полученных в синхротронном излучении результатов, в печати, на Российских и Международных конференциях делало не реальным защиту результатов прямо противоположных. (Эти первоначальные выводы противоречили нашим результатам, прежде всего модели с образованием частиц свободного углерода на начальных стадиях детонационного разложения ЭМ.)

Ситуация изменилась с появлением работ, в частности [*Bagge-Hansen et al.*, 2015, *Liu et al.*, 2020]. В этих работах на основе экспериментальных данных, полученных на более чувствительном оборудовании, также в синхротронном излучении, указывалось на ошибочность результатов [*Титов и др.*, 2011; *Аминов и др.*, 2015].

Результаты российских исследователей были соответственно скорректированы, и, в основном, признано образование углеродных частиц на ранних стадиях детонационного разложения ЭМ [*Рубцов, и др.*, 2022].

Основное содержание работы

Глава 1 содержит описания экспериментальных работ и полученные результаты по образованию свободного углерода при детонационном разложении ЭМ и при ударно-волновом разложении органических веществ. [Титов, Анисичкин, Мальков, 1989].

Эти исследования привели к разработке технологии синтеза НА с высокой эффективностью: 7-8 % массы исходного ЭМ переходит в алмаз. На Рисунке 1 приведена фотография НА, полученного из смеси тротила и гексогена. На Рисунке 2 приведена часть типичного распределения частиц НА по размерам.

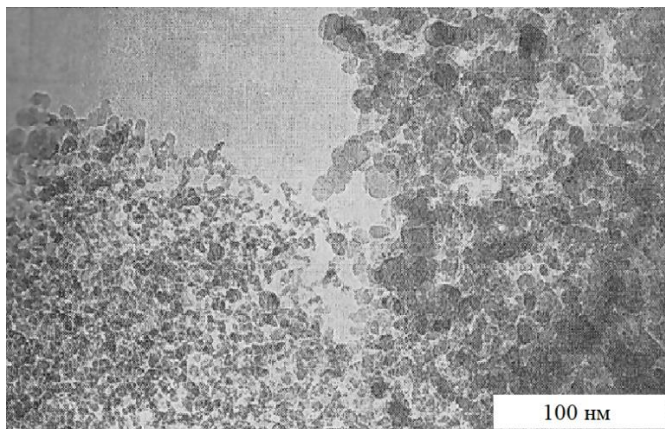


Рисунок 1. Порошок наноалмаза (НА) [Титов, Анисичкин, Мальков, 1989].

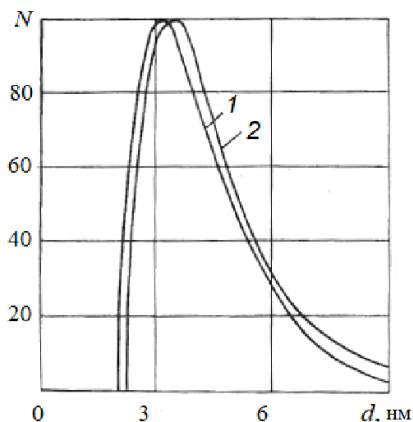


Рисунок 2. Распределение $N(d)$ – числа частиц НА по размерам d для зарядов из ТНТ (1) и ТНТ/ГГ (Т/Г) 50/50 (2).

Порошок НА состоит из зерен округлой формы, размером, в основном, от 2 до 20 нм. Существуют области, включающие только относительно мелкие или относительно крупные частицы.

На основании проведенных экспериментов были сделаны следующие основные выводы:

- Алмазная фаза образуется на начальных стадиях детонационного разложения ЭМ, когда микрообъемы смесевых ЭМ ещё существенно не перемешались. Это, в частности, подтверждается группами алмазных частиц разного размера, образовавшихся из разных компонентов заряда.
- Алмазные частицы во фронте детонации растут, в основном, за счет объединения. Об этом говорит логарифмически нормальное распределение частиц по размерам, как на Рисунке 2, которое характеризуется крутым фронтом для малых частиц и длинным спадом в сторону более крупных частиц [Петров, 1986].

Эксперименты с невзрывчатыми органическими добавками в ЭМ, подтвердили выводы, сделанные выше.

В Главе 2 приведены постановки опытов с введенным в состав молекул тротила изотопом углерода ^{13}C и результаты измерений распределений углерода ^{13}C по конденсированным и газообразным продуктам взрыва. Обсуждаются возможные сценарии смешения и взаимодействия различных компонентов ЭМ в процессе детонации.

Для экспериментов, результаты которых опубликованы в [Анисичкин и др., 1988] и [Анисичкин и др., 1990], был синтезирован тротил в котором в метильную группу (H_3C) части молекул был введен изотоп углерода ^{13}C , что в итоге последующего анализа позволяло дополнительно выяснить – равноправны ли в реакциях детонации атомы углерода метильной группы и бензольного кольца молекул (Рисунок 3).

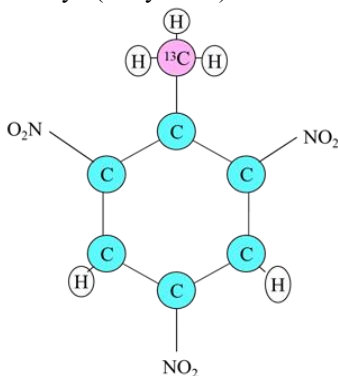


Рисунок 3. Структура связей в молекуле тротила ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_6$) и место введения изотопа углерода ^{13}C в молекуле.

В опыте №1 «меченый» тротил был в смеси с гексогеном со средним размером частиц около 50 мкм [Анисичкин и др., 1988]. В опыте №2 – в смеси с октогеном, размер частиц около 120 мкм [Анисичкин и др., 1990]. Это позволило дополнительно изучить процессы перемешивания и химического взаимодействия компонентов ЭМ разной дисперсности в процессе детонации.

При измерениях методами масс-спектрометрии было получено, что в исходном тротиле только 58 % метильных групп содержали изотоп ^{13}C , остальные 42 % – изотоп ^{12}C . Бензольное кольцо молекул тротила, гексоген, октоген и промежуточный заряд (бустер) имели природное содержание атомов ^{13}C – около 1.1 % (Таблица 1).

Таблица 1. Состав зарядов и изотопные отношения в компонентах зарядов и в зарядах №1 и №2 в целом.

Номер опыта	Содержание ЭМ в заряде, г			$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$			
	ТНТ	ГГ, ОГ	Бустер	ТНТ	ГГ, ОГ	Бустер	Заряд в целом
№1	14,13	21,20	4,43	0,102	0,011	0,011	0,058
№2	12,46	18,68	9,67	0,102	0,011	0,011	0,053

В опыте № 1 взрывная камера объёмом около 2 м³ перед подрывом продувалась гелием. Заряд подрывался в водяной оболочке. В опыте № 2 камера объёмом 0.17 м³ заполнялась гелием после откачивания. Заряд подрывался в ледяной оболочке.

Схема экспериментальной установки для проведения опыта № 1 с «мечеными» атомами углерода приведена на Рисунке 4.

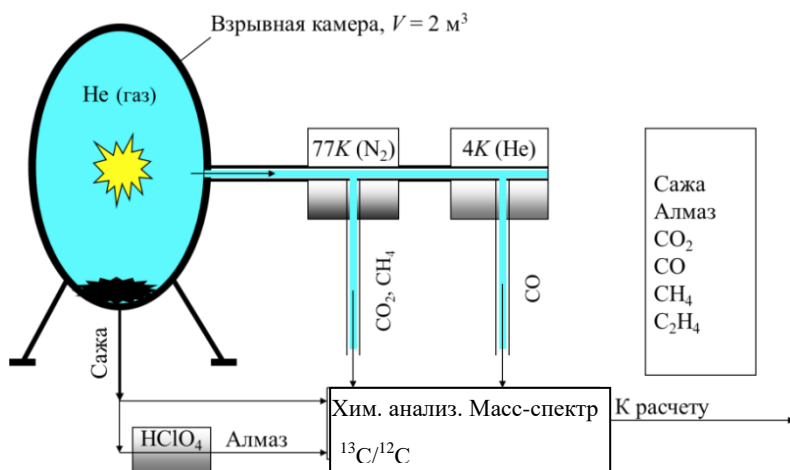


Рисунок 4. Схема экспериментальной установки (опыт № 1.)

После подрыва и разделения продуктов взрыва в них определялся изотопный состав. Результаты (Таблица 2) показаны в числах атомов углерода, так как массы изотопов ^{12}C и ^{13}C отличаются. (При этом полное число атомов углерода в заряде ЭМ с бустером и детонатором - N_{C} , для сравнения, условно принималось за 100.)

Таблица 2. Распределение атомов углерода и изотопные отношения в компонентах заряда ЭМ и в продуктах взрыва заряда с бустером и детонатором.

Компоненты заряда	N_{C} , опыт №1	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $d \approx 50$ мкм	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $d \approx 120$ мкм
Заряд с бустером и детонатором	100	0.058	0.053
Тротил	54.01	0.102	0.102
Метильная группа тротила (H_3C)	7.72	1.38	1.38
Гексоген (октоген)	35.61	0.011	0.011
Смесь тротила и гексогена (октогена)	89.62	0.064	-
	-	-	0.064
Свободный углерод	30.55	0.058	0.063
Алмазная фаза углерода	20.43	0.074	0.087
Неалмазные фазы углерода	10.12	0.03	0.044
CO_2	38.33	0.059	0.039
CO	24.34	0.054	0.052
C_2H_4	4.53	0.073	-
CH_4	2.25	0.051	-

Примечание. Возможные ошибки измерений изотопных отношений в исходных ЭМ, и продуктах взрыва $2\div 3\%$, в C_2H_4 и CH_4 до 10% . (Природное содержание изотопа ^{13}C в углероде, в том числе в тротиле и гексогене, составляет около 1.1% .)

Из Таблицы 2, в частности, видно, что в алмазной фазе углерода «меченых» атомов существенно больше, чем в заряде в среднем, в неалмазных формах существенно меньше. Из этого можно предположить, что алмаз образуется, в основном, из углерода тротила и до существенного перемешивания компонентов ЭМ.

В **Главе 3** выполнен численный анализ приведенных в предыдущих Главах экспериментальных данных по составу продуктов взрыва органических ЭМ и по распределению «меченых» атомов углерода по конденсированному и газообразным продуктам взрыва.

Состав продуктов взрыва детонатора и промежуточного заряда определялся отдельно. Поэтому далее численный анализ проводится в расчете на 100 атомов углерода в составе исследуемых смесей тротила и гексогена (или октогена).

В эксперименте [*Анисичкин и др.*, 1988] (опыт №1) в составе ТГ 40/60 из каждых 100 атомов углерода 60.26 атома углерода находятся в составе молекул тротила, 39.74 атома – в составе гексогена. В метильной группе молекул тротила 58% атомов – изотопы ^{13}C . В бензольном кольце молекул тротила 1.1% атомов ^{13}C (природное содержание). Следовательно, всего в тротиле из 60.26 атомов углерода 5.56 атомов «меченые». Отсюда в тротиле изотопное отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ равно 0.102. В гексогене из каждых 39.74 атомов углерода 0.44 атома «меченые» (природное содержание). Изотопное отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в гексогене равно 0.011. В целом в ЭМ отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ равно 0.064. Средний размер частиц гексогена около 50 мкм.

В продуктах взрыва в свободном состоянии оказалось 34.09 атома углерода из каждых 100 атомов углерода в составе ЭМ. Это составляет 8.5 % от массы ЭМ и соответствует данным, например, [*Козырев, Голубева*, 1992], где для смесей тротил-гексоген выход свободного конденсированного углерода описывается линейной зависимостью (в процентах от массы ЭМ):

$$m_{\text{C}}/m = 1.98 + 16.25 \alpha,$$

где m_{C} – масса углерода, m – масса ЭМ, α – массовая доля тротила в смеси (0.4 в рассматриваемом эксперименте).

В свободном углероде, выделившемся из ТГ 40/60, изотопное отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ оказалось равным 0.064, то есть из 34.09 атомов углерода 2.06 атома «меченые». После удаления неалмазной фазы осталось 22.8 атома из каждых 34.09 атомов свободного углерода. Отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ было определено в оставшейся алмазной фазе и оказалось равным 0.074. То есть из 22.8 атомов в алмазной фазе 1.57 атома углерода «меченые».

Эти, полученные в эксперименте результаты, можно представить в виде приведённых ниже соотношений, отражающих баланс «меченых» и «немеченых» атомов углерода для тротила и гексогена и их продуктов детонации (всего 36 уравнений).

Углеродный состав и изотопные характеристики ЭМ до подрыва.

Исходные углеродные характеристики тротила ($N_{\text{ТГТ}}$) и гексогена ($N_{\text{ГГ}}$) отражают следующие уравнения, где N – число атомов углерода компонента ЭМ:

$$N_{\text{ТГТ}} + N_{\text{ГГ}} = 100, \text{ где } N_{\text{ТГТ}} = 60.26 \text{ и } N_{\text{ГГ}} = 39.74$$

– рассмотрение ведётся в расчёте на 100 атомов углерода в исходной смеси тротила и гексогена;

$$^{13}N_{\text{ТГТ}} / ^{12}N_{\text{ТГТ}} = 0.102$$

– отношение числа «меченых» и «немеченых» атомов углерода в обогащенном «меткой» тротиле; причём $^{13}N_{\text{ТГТ}} + ^{12}N_{\text{ТГТ}} = N_{\text{ТГТ}}$;

$$^{13}N_{\text{ГГ}} / ^{12}N_{\text{ГГ}} = 0.011$$

– природное отношение концентраций изотопов углерода в гексогене; причём $^{13}N_{\Gamma\Gamma} + ^{12}N_{\Gamma\Gamma} = N_{\Gamma\Gamma}$.

Углеродный состав и изотопные характеристики продуктов детонации. Полученные в эксперименте данные для продуктов детонации записываются в виде следующих ниже соотношений, где C – число атомов свободного углерода продуктов детонации, в том числе D – число атомов углерода в алмазной фазе.

$$^{13}C_{\text{ТНТ}} + ^{12}C_{\text{ТНТ}} + ^{13}C_{\Gamma\Gamma} + ^{12}C_{\Gamma\Gamma} = 34.09 \quad (1)$$

– число атомов углерода, выделившихся в свободном виде из каждых 100 атомов в составе ЭМ; причём:

$$^{13}C_{\text{ТНТ}} / ^{12}C_{\text{ТНТ}} = 0.102;$$

$$^{13}C_{\Gamma\Gamma} / ^{12}C_{\Gamma\Gamma} = 0.011.$$

(Если пока не учитывать обсуждаемые ниже структурный и изотопный эффекты и считать, что в свободном углероде продуктов детонации компонентов изотопное отношение такое же, как и в исходных ЭМ).

$$^{13}C / ^{12}C = 0.064$$

– определённое после подрыва изотопное отношение в свободном углероде; причём:

$$^{13}C = ^{13}C_{\text{ТНТ}} + ^{13}C_{\Gamma\Gamma};$$

$$^{12}C = ^{12}C_{\text{ТНТ}} + ^{12}C_{\Gamma\Gamma}.$$

Из приведённых уравнений можно найти все числа атомов C .

$$^{13}D_{\text{ТНТ}} + ^{12}D_{\text{ТНТ}} + ^{13}D_{\Gamma\Gamma} + ^{12}D_{\Gamma\Gamma} = 22.8 \quad (2)$$

– число атомов углерода, выделившихся в алмазной фазе; причём:

$$^{13}D_{\text{ТНТ}} / ^{12}D_{\text{ТНТ}} = 0.102;$$

$$^{13}D_{\Gamma\Gamma} / ^{12}D_{\Gamma\Gamma} = 0.011 \text{ (в алмазной фазе, как и в исходных ЭМ).}$$

$$^{13}D / ^{12}D = 0.074$$

– определённое после очистки в кислотах изотопное отношение в алмазной фазе продуктов детонации смеси тротил/гексоген; причём:

$$^{13}D = ^{13}D_{\text{ТНТ}} + ^{13}D_{\Gamma\Gamma};$$

$$^{12}D = ^{12}D_{\text{ТНТ}} + ^{12}D_{\Gamma\Gamma}.$$

Из приведённых уравнений можно найти все числа атомов D .

В приведённых соотношениях не учитывается возможное неравноправие атомов углерода метильной группы и бензольного кольца молекул тротила, как из-за положения в молекуле, так и разной массы. Учесть, насколько эффект неравноправия существен, позволяет сравнение результатов работы [Анисичкин и др., 1988] с данными [Козырев и др., 1992, 2005] в которых «мечеными» были атомы ^{14}C гексогена, в котором все атомы углерода занимают равноправное положение, в отличие от тротила. Было получено, что $\approx 14\%$ алмазной фазы образуется из углерода гексогена. Этот результат позволяет детализировать и дополнить приведённые выше уравнения баланса.

Дополнительные изотопные характеристики тротила Для учёта выделенного расположения «метки» в метильной группе (М) необходимо атомы углерода метильной группы $N_{\text{ТНТ(М)}}$ и бензольного кольца (Б) $N_{\text{ТНТ(Б)}}$ рассматривать отдельно:

$$^{13}N_{\text{ТНТ(М)}} / ^{12}N_{\text{ТНТ(М)}} = 1.38$$

– отношение числа «меченых» и «немеченых» атомов углерода в обогащенной «меткой» метильной группе; причём $^{13}N_{\text{ТНТ(М)}} + ^{12}N_{\text{ТНТ(М)}} = N_{\text{ТНТ}}/7$, так как в метильной группе тротила находится 1/7 от общего числа атомов углерода тротила.

$$^{13}N_{\text{ТНТ(Б)}} / ^{12}N_{\text{ТНТ(Б)}} = 0.011$$

– природное соотношение числа «меченых» и «немеченых» атомов углерода в бензольном кольце; причём $^{13}N_{\text{ТНТ(Б)}} + ^{12}N_{\text{ТНТ(Б)}} = N_{\text{ТНТ}} \times 6/7$, так как в бензольном кольце находится 6/7 от общего числа атомов углерода тротила.

Дополнительные изотопные характеристики продуктов детонации. Согласно [Козырев и др., 1992], $\approx 14\%$ алмазной фазы образовалось из углерода гексогена:

$$(^{13}D_{\text{ГГ}} + ^{12}D_{\text{ГГ}}) / (^{13}D + ^{12}D) = 0.14.$$

Далее, соотношение (1), для учёта происхождения свободного углерода из метильной группы или из бензольного кольца молекул тротила, необходимо переписать более детально, как:

$$^{13}C_{\text{ТНТ(М)}} + ^{12}C_{\text{ТНТ(М)}} + ^{13}C_{\text{ТНТ(Б)}} + ^{12}C_{\text{ТНТ(Б)}} + ^{13}C_{\text{ГГ}} + ^{12}C_{\text{ГГ}} = 34.09$$

– число атомов углерода, выделившихся в свободном виде в алмазной и неалмазной фазах, из каждых 100 атомов в составе ЭМ; причём:

$$^{13}C_{\text{ТНТ(М)}} / ^{12}C_{\text{ТНТ(М)}} = 1.38;$$

$$^{13}C_{\text{ТНТ(Б)}} / ^{12}C_{\text{ТНТ(Б)}} = 0.011;$$

$$^{13}C_{\text{ТНТ(М)}} + ^{13}C_{\text{ТНТ(Б)}} = ^{13}C_{\text{ТНТ}};$$

$$^{12}C_{\text{ТНТ(М)}} + ^{12}C_{\text{ТНТ(Б)}} = ^{12}C_{\text{ТНТ}};$$

$$^{13}C_{\text{ГГ}} / ^{12}C_{\text{ГГ}} = 0.011.$$

Соотношение (2) также записывается более детально:

$$^{13}D_{\text{ТНТ(М)}} + ^{12}D_{\text{ТНТ(М)}} + ^{13}D_{\text{ТНТ(Б)}} + ^{12}D_{\text{ТНТ(Б)}} + ^{13}D_{\text{ГГ}} + ^{12}D_{\text{ГГ}} = 22.8$$

– число атомов углерода, выделившихся в свободном виде в алмазной фазе из каждых 100 атомов в составе ЭМ; причём:

$$^{13}D_{\text{ТНТ(М)}} / ^{12}D_{\text{ТНТ(М)}} = 1.38;$$

$$^{13}D_{\text{ТНТ(Б)}} / ^{12}D_{\text{ТНТ(Б)}} = 0.011;$$

$$^{13}D_{\text{ТНТ(М)}} + ^{13}D_{\text{ТНТ(Б)}} = ^{13}D_{\text{ТНТ}};$$

$$^{12}D_{\text{ТНТ(М)}} + ^{12}D_{\text{ТНТ(Б)}} = ^{12}D_{\text{ТНТ}};$$

$$^{13}D_{\text{ГГ}} / ^{12}D_{\text{ГГ}} = 0.011.$$

Остальные соотношения остаются без изменений.

Решение этих уравнений позволяет найти состав свободного углерода продуктов детонации: $C_{\text{ТНТ}} = 23.8$; $C_{\text{ГГ}} = 10.3$; $D_{\text{ТНТ}} = 19.6$; $D_{\text{ГГ}} = 3.2$.

Далее, зная все числа N , находим следующие величины:

$$C_{\text{ТНТ}}/N_{\text{ТНТ}} \text{ и } C_{\text{ГГ}}/N_{\text{ГГ}}$$

– доли общего числа атомов углерода компонентов ЭМ, выделившегося в свободном виде;

$$D_{\text{ТНТ}}/C_{\text{ТНТ}} \text{ и } D_{\text{ГГ}}/C_{\text{ГГ}}$$

– содержание алмазной фазы в конденсированном углероде, выделившемся из тротила и гексогена;

$$D_{\text{ТНТ}}/N_{\text{ТНТ}} \text{ и } D_{\text{ГГ}}/N_{\text{ГГ}}$$

– доли общего числа атомов углерода ЭМ, выделившегося в алмазной фазе.

Из полученных результатов рассчитаны выходы свободного углерода по отношению к массе компонента ЭМ:

$$m_{(C)\text{ТНТ}}/m_{\text{ТНТ}} \text{ и } m_{(C)\text{ГГ}}/m_{\text{ГГ}}$$

Аналогичный численный анализ был выполнен по экспериментальным данными [Анисичкин и др., 1990] и по экспериментальным данным [Козырев и др., 1990; 1992; 2005]. Результаты расчётов приведены в Таблице 3 и на Рисунке 5.

Таблица 3. Характеристики ЭМ и состав углерода продуктов детонации смесей тротила и гексогена (или октогена).

Опыт №	Характеристики ЭМ			Характеристики продуктов детонации			
	Состав ЭМ		Размер частиц, d , мкм	$m_{(C)}/m_{\text{ЭМ}}$	$C_{\text{ЭМ}}/N_{\text{ЭМ}}$	$D_{\text{ЭМ}}/C_{\text{ЭМ}}$	$D_{\text{ЭМ}}/N_{\text{ЭМ}}$
	ЭМ	% масс.					
Опыт №3	Тротил	50	-	0.143	0.385	0.858	0.331
	Октоген	50	6.9	0.058	0.357	0.615	0.220
Опыт №1	Тротил	40	-	0.146	0.395	0.826	0.326
	Гексоген	60	50	0.042	0.259	0.310	0.080
Опыт №2	Тротил	40	-	0.164	0.440	0.766	0.339
	Октоген	60	120	0.030	0.187	0.324	0.061
Опыт №4	Тротил	50	-	0.170	0.45	0.72	0.324
	Октоген	50	175	0.023	0.20	0.36	0.075
Тротил		100	-	0.182	0.49	0.12	0.06
Гексоген (Октоген)		100	-	0.02	0.126	0.50	0.062

Примечание: Для частиц ЭМ размером $d \approx 50$ мкм и ≈ 120 мкм - опыты №1 и №2; для частиц $d \approx 6.9$ мкм и ≈ 175 мкм, опыты №3 и №4, расчет по данным [Козырев и др. 1990, 1992, 2005].

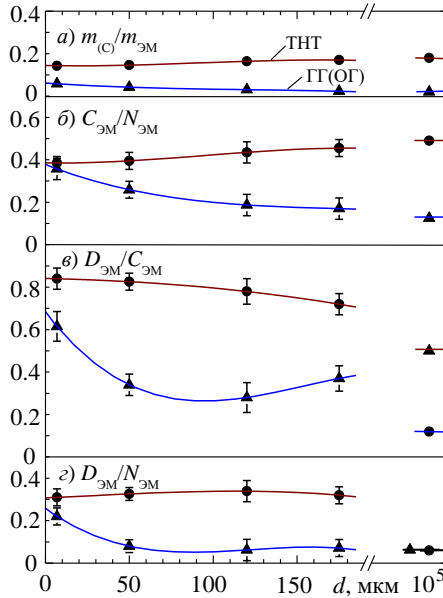


Рисунок 5. Зависимость фазового состава углерода в конденсированных продуктах детонации ● - тротила и ▲ - гексогена (октогена) от размера частиц ЭМ (d).

- а) $m_{(C)}/m_{ЭМ}$ – масса свободного углерода по отношению к массе компонента ЭМ;
 б) $C_{ЭМ}/N_{ЭМ}$ – доля углерода компонента ЭМ, перешедшего в свободное состояние;
 в) $D_{ЭМ}/C_{ЭМ}$ – содержание алмазной фазы в свободном углероде компонента ЭМ;
 г) $D_{ЭМ}/N_{ЭМ}$ – доля углерода компонента ЭМ, перешедшего в алмазную фазу.
 (Крайние правые точки - для ЭМ диаметром в несколько сантиметров.)

Степень неравноправия в детонационных процессах атомов углерода метильной группы и бензольного кольца молекул тротила характеризуют следующие полученные в расчётах результаты:

$$D_{\text{ТНТ(М)}}/N_{\text{ТНТ(М)}} = 0.27$$

– доля атомов углерода метильной группы в алмазной фазе;

$$D_{\text{ТНТ(Б)}}/N_{\text{ТНТ(Б)}} = 0.34$$

– доля атомов углерода бензольного кольца, выделившихся в алмазную фазу. То есть из метильной группы молекул в алмазную фазу переходят 27% атомов, а из бензольного кольца 34% атомов углерода.

При этом

$$(C_{\text{ТНТ(М)}} - D_{\text{ТНТ(М)}}) / N_{\text{ТНТ(М)}} = 0.074$$

– доля атомов углерода метильной группы в неалмазной фазе.

$$(C_{\text{ТНТ(Б)}} - D_{\text{ТНТ(Б)}}) / N_{\text{ТНТ(Б)}} = 0.068$$

– доля атомов углерода бензольного кольца, выделившихся в неалмазной фазе.

Остальные 66% атомов углерода метильной группы и около 60% атомов углерода бензольного кольца переходят в газообразные продукты детонации.

Таким образом, в алмазную фазу в большей степени переходят атомы углерода бензольного кольца молекул тротила, а в газообразные продукты – углерод метильной группы (через преимущественное образование метана на начальной стадии).

На Рисунке 6 приведены построенные на основе Таблицы 2 и Таблицы 3 изотопные отношения в исходных ЭМ, газообразных и конденсированных продуктах взрыва, в зависимости от размеров частиц ЭМ.

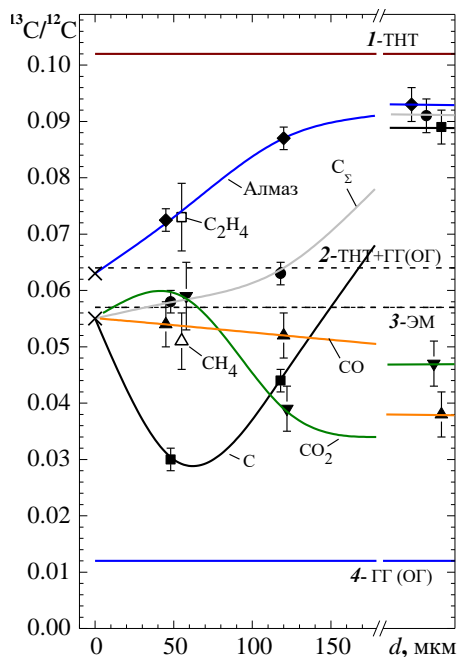


Рисунок 6. Изотопные отношения в компонентах зарядов и в продуктах детонации в зависимости от размеров частиц гексогена (октогена).

Компоненты зарядов: *1* – тротил, *2* – смесь тротила и гексогена (октогена), *3* – заряд № 1 в целом (с бустером и детонатором), *4* – гексоген (октоген).

Продукты детонации: \blacklozenge – алмазная фаза углерода, \bullet – свободный углерод в целом, \blacksquare – неалмазная фаза, \blacktriangle – CO, \blacktriangledown – CO₂, \square – этилен (C₂H₄), \triangle – метан (CH₄).

На Рисунке 7 приведена наглядная схема распределения «меченых» и «немеченых» атомов углерода для компонентов заряда №1 по продуктам детонации для числа атомов углерода в сплаве Т/Г 40/60 принятом за 100. Первые две строки – количество молекул ЭМ в составляющих заряда. Красные цифры – число атомов ^{13}C , синие – ^{12}C . (Чёрные – H, N, O.)

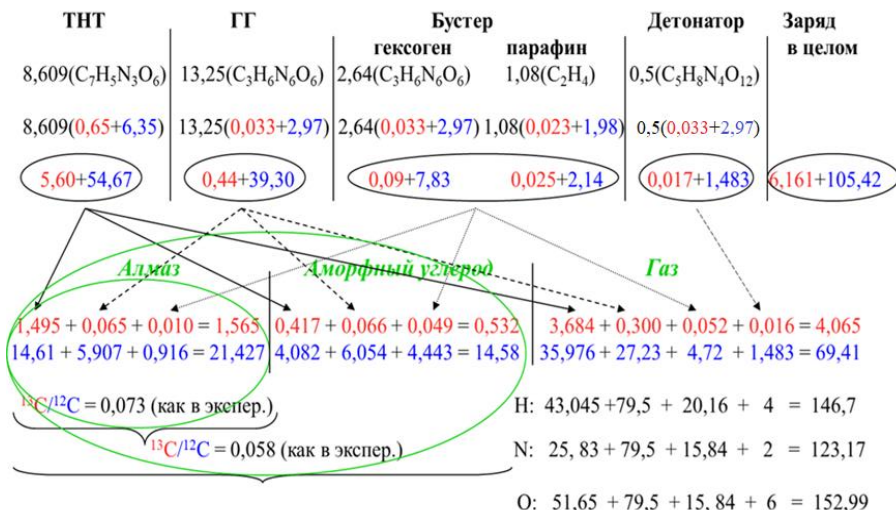


Рисунок 7. Схема распределения «меченых» и «немеченых» атомов углерода для компонентов заряда № 1 по продуктам детонации.

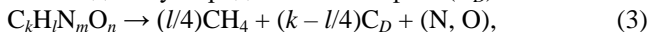
Один из основных результатов заключается в том, что на процессы детонации и образования алмазной фазы существенно влияет перемешивание компонентов ЭМ, что следует из сравнения результатов опытов №1 и №2, №3 и №4. Так в алмазе крупнозернистого ЭМ «метки» существенно больше, по сравнению с дисперсным ЭМ. Следовательно, алмаз из крупнозернистого ЭМ выделился, в основном, из тротила. В случае дисперсного ЭМ распределение «метки» по продуктам взрыва более равномерное, так как компоненты ЭМ больше перемешались в процессе детонации.

С другой стороны, результаты экспериментов с изотопными «метками» позволяют утверждать, что в мелкозернистых ЭМ углерод компонентов ЭМ практически полностью перемешивается до реакций окисления углерода. Но при этом в свободном углероде, выделившемся из тротила, содержание алмаза существенно выше, чем в углероде гексогена или октогена. Следовательно, выделение атомов углерода, образующих алмазную фазу, происходит, в основном, до перемешивания углерода компонентов ЭМ и окисления даже в мелкозернистых ЭМ, и зависит от детонационных характеристик и химического состава компонента ЭМ.

Глава 4 посвящена построению и обоснованию модели детонационного и ударно-волнового разложения углеродосодержащих материалов, адекватной полученным опытными и расчетным данным.

Во фронте достаточно сильных УВ молекулы органических веществ частично «разваливаются», но атомы водорода могут оставаться в связанном состоянии с другими атомами [Анисичкин, 1980, 1991], например, в случае углеводородов, в форме метана (CH₄). В [Воскобойников, 1986] предполагается разложение углеводородов при ударном сжатии с образованием метана и свободного углерода в алмазной фазе в продуктах взрыва. Подобное утверждение об устойчивости метана содержится и, например, в работе [Badziag et al., 1990].

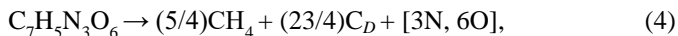
Если на начальной стадии при достаточной мощности инициирующей УВ происходит разложение и сложных органических ЭМ состава C_kH_nN_mO_n на метан и свободный углерод в алмазной фазе (C_D) по схеме:



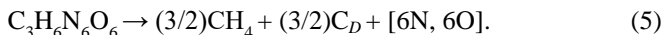
а затем, согласно результатам предыдущей Главы 3, окисление водорода метана с выделением углерода в неалмазной фазе, то получаем последовательность основных начальных стадий превращений углерода в детонационном фронте.

Образовавшийся на самой начальной стадии свободный углерод образует алмазную фазу, согласно фазовой диаграмме углерода, например [Badziag et al., 1990]. Неалмазная форма углерода образуется на более поздней стадии после окисления водорода метана и выделения отдельных атомов углерода, при этом новые порции свободного углерода частично оседают на поверхность алмазных частиц, частично образуют отдельные частицы свободного углерода, но в неалмазной фазе, так как физические и химические параметры среды изменились.

Таким образом, начальная стадия превращений углерода тротила в достаточно сильной инициирующей УВ (например, в смеси с гексогеном), следует предположить, происходит следующим образом:



аналогично и в случае гексогена (октогена):



Тогда, в соответствии с (4) и (5), содержание алмаза в свободном углероде тротила должно быть (23/4)/(23/4+5/4) = 0.82 (82%). В свободном углероде гексогена (октогена) – (3/2)/(3/2+3/2) = 0.5 (50%), что согласуется с экспериментальными результатами при достаточно высокой мощности инициирующей УВ и для независимо реагирующих ЭМ. (Например, для независимо реагирующего тротила в оболочке из более мощного ЭМ [Титов, Анисичкин и др., 1989]).

Принципиально отличным может быть механизм детонации безводородных ЭМ, например бензотрифуроксана (БТФ, $C_6N_6O_6$). В таких ЭМ нет стадии по схеме (3) и заведомого разделения углерода на алмазную и неалмазную фазы. Но начальной стадией за фронтом инициирующей ударной волны, пока температура не достигла максимальных значений, также может быть выделение свободного углерода, в основном, в алмазной фазе с образованием плотных и прочных алмазных конгломератов. Первоначально образовавшиеся конгломераты алмазных частиц из-за последующей высокой температуры детонации БТФ могут оплавляться с поверхности и приобретать специфическую форму в разлетающихся продуктах взрыва [Мальков и др., 1993] и, частично, переходить в неалмазную фазу. Так как в составе молекул нет водорода, то процессы окисления начинаются со свободного углерода через образование СО. На последующих стадиях часть кислорода входит в CO_2 и, следовательно, дополнительно выделяется свободный углерод, но не в алмазной фазе, так как параметры среды изменились.

В Главе 1 показано, что все испытанные органические вещества, при достаточно высоких параметрах ударного нагружения, образуют в продуктах взрыва алмазные и неалмазные формы углерода, но в существенно разных соотношениях.

Расчёты по типу (3) с образованием метана и алмаза для исследованных невзрывчатых органических веществ дали близкие к экспериментальным значениям выходы алмазной фазы в УВ достаточно большой мощности (в смеси с октогеном и в оболочке из мощного ЭМ). Некоторые из результатов, полученных указанным выше способом, приведены в Таблице 4.

Таблица 4. Относительный выход алмазной фазы ($C_{НА}$) для различных органических веществ.

Вещество	$C_{НА}/C_{\Sigma}$	
	Расчет по (3)	Эксперимент
Бензол (C_6H_6)	0.75	0.85
Ацетон (C_6H_6O)	0.75	0.80
Парафин ($C_{14}H_{30}$)	0.46	0.44
Глицерин ($C_3H_8O_3$)	33	33
Аллиламин (C_3H_7N)	41	42
Аллиловый спирт (C_3H_6O)	50	55
Пропаргиловый спирт (C_3H_4O)	67	65

Примечание: $C_{НА}$ – выход алмазной фазы; C_{Σ} – суммарный выход конденсированных форм углерода.

Полученные результаты позволяют утверждать, что и другие ЭМ и невзрывчатые химические соединения состава $C_k H_m N_n O_l$ претерпевают аналогичные физико-химические трансформации с выделением свободного углерода на начальных стадиях в достаточно сильных УВ.

В предыдущих разделах получено, что на начальной стадии разложения мощных органических ЭМ углерод выделяется в алмазной фазе. На последующей стадии остальной углерод выделяется в неалмазной форме, оседая на поверхности алмазных частиц и образуя отдельные частицы. Затем углеродные частицы образуют плотные, прочные конгломераты. При этом поверхностные слои алмазных частиц разупорядочены [Верещагин и др., 1990], имеют неалмазную структуру, поэтому и «чисто» алмазные конгломераты могут вносить существенный вклад в проводимость фронта детонации БТФ [Ершов и др., 2020], в дополнение к проводимости полностью расплавленных частиц углерода. Следовательно, максимальная электропроводность детонационного фронта должна линейно зависеть от полного содержания углерода в составе ЭМ и быть разной для ЭМ с разным содержанием углерода.

С использованием схем высокого разрешения в работах [Гилев, Трубаев, 2001; Ершов и др., 2020; Anisichkin et al., 2018] получены профили электропроводности при детонации ГГ, ОГ, ТЭН, БТФ, ТНТ с разной начальной плотностью. В измерениях была подтверждена корреляция величины проводимости и полного содержания углерода в молекулах ЭМ. Причем максимум электропроводности достигается внутри зоны химической реакции.

Типичный профиль электропроводности, полученный при детонации гексогена, приведен на Рисунке 8.

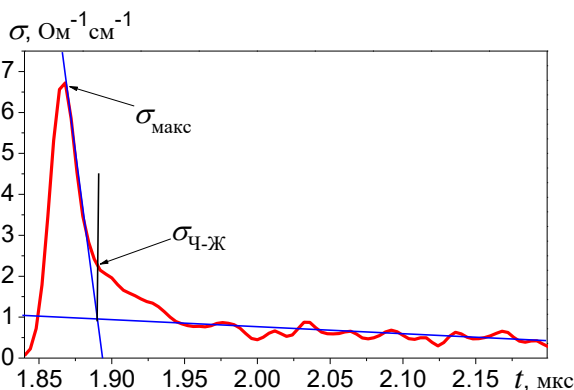


Рисунок 8. Профиль электропроводности, полученный при детонации гексогена с плотностью $\rho_0 = 1.7 \text{ г/см}^3$. $\sigma_{\text{макс}}$ – максимальное значение электропроводности; $\sigma_{\text{Ч-Ж}}$ – электропроводность в точке Чепмена-Жуге (Ч.-Ж.) [Anisichkin et al., 1018].

Измерения проводимости подтверждают в целом предложенный механизм детонационного разложения ЭМ в части связанной с углеродом: во фронте детонации за время порядка десятков наносекунд происходит выделение свободного углерода с образованием объемных структур, причем в этом процессе участвует практически весь углерод ЭМ [Anisichkin et al., 2018].

Анализ полученных экспериментальных данных, в том числе с «мечеными» атомами углерода в составе ЭМ, позволил установить последовательность основных стадий детонационного разложения индивидуальных ЭМ, смесей ЭМ состава $C_kH_lN_mO_n$ с участием углерода следующей:

1. Разложение молекул ЭМ в инициирующей ударной волне с переходом углерода в метан и свободный углерод. Причем доля алмазной фазы в свободном углероде возрастает с ростом мощности ЭМ.
2. Окисление водорода метана. Выделение освободившегося углерода и образование неалмазной фазы.
3. Формирование конгломератов из углеродных частиц.
4. Частичное окисление углеродных конгломератов с поверхности.
5. Дополнительные реакции с участием углерода в зависимости от изменения температуры и давления продуктов детонации.

В течение этих стадий происходит перемешивание компонентов ЭМ за счёт диффузии и конвекции, приводящей к более равномерному распределению отдельных атомов, молекул и рост углеродных частиц.

Структурные особенности молекул ЭМ при детонации могут частично сохраняться.

Таким образом, получено:

- объяснение существенного различия содержания алмазной фазы в свободном углероде продуктов детонационного разложения ЭМ и ударно-волнового разложения невзрывчатых органических соединений с различным относительным содержанием водорода;
- объяснение результатов экспериментов с изотопами углерода в составе молекул ЭМ, когда «метка» оказывается неравномерно распределённой по различным молекулам продуктов взрыва.
- объяснение высокой, пропорциональной полному содержанию углерода в молекулах ЭМ электропроводности детонационного фронта.

В **Главе 5** рассчитываются давление и температура среды за фронтом инициирующей УВ в ЭМ, оцениваются скорость изменения параметров среды при ударном сжатии и их влияние на образование и рост алмазных частиц. Из сравнения известных и рассчитанных параметров среды с фазовой диаграммой углерода делается вывод о росте алмазных частиц, в

основном, в твердом кристаллическом состоянии во фронте детонации, обосновывается механизм такого роста.

Ширина фронта УВ. Структура фронта детонационной волны непосредственно отражает протекающие в ней процессы [Уткин и др., 2017]. Если ширина фронта УВ порядка сотен и тысяч межатомных расстояний, то можно использовать стандартные подходы, правила и законы квантовой химии для квазистационарных процессов. Но если градиенты величин очень велики, то, в частности, необходимо учитывать разность масс входящих в состав молекул атомов, так как атомы разной массы будут приобретать во фронте УВ разные скорости, что, наряду с характером и энергией связи, будет влиять и на начало реакций ударно-волнового и детонационного разложения.

В УВ среда нагревается. Так, например, при сжатии в два раза тепловая составляющая энергии E_h , заметно превышает его потенциальную составляющую E_p . Оценим, насколько быстро каждый атом вещества должен накапливать энергию, чтобы тепловая составляющая энергии, приобретаемой средой, соответствовала реально достигаемой [Анисичкин, 1983].

При прохождении УВ давление в среднем на каждую частицу вещества за время T возрастает с 0 до p . Аналогично, скачком на ширине фронта за время T возрастает внутренняя энергия и её тепловая составляющая. Будем рассматривать каждый атом как гармонический осциллятор с некоторой циклической частотой ω , которая зависит от температуры Дебая Θ_D . Росту давления в УВ соответствует в течение времени T рост силы $F(t)$ от 0 до F_0 , возбуждающей каждую из трех степеней свободы осциллятора.

Будем рассматривать одну степень свободы, так как поведение других степеней свободы аналогично. Конечный результат слабо зависит от характера нарастания силы, но существенно зависит от времени её нарастания, поэтому будем считать силу равной $F = 0$ при $t < 0$; $F = F_0 \times t/T$ при $0 < t < T$; $F = F_0$ при $t > T$. Тогда работа внешней силы $F(t)$ или полная внутренняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы каждого атома вещества, будет [Ландау, Лифшиц, 1965]:

$$E = \frac{1}{2m} \left[\int_0^t F(t) e^{-i\omega t} dt \right]^2. \quad (6)$$

Подстановка $F(t)$ и решение (6) приводят к следующему значению E :

$$E = \frac{2F_0^2}{m\omega^4 T^2} \left[\sin^2 \frac{\omega T}{2} + \frac{\omega^2 T^2}{4} - \omega T \sin \frac{\omega T}{2} \cos \left(\omega t - \frac{\omega T}{2} \right) \right]. \quad (7)$$

Конечная амплитуда, колебаний атома, при $t > T$:

$$a = \frac{2F_0}{mT\omega^4} \sin \frac{\omega T}{2}$$

и, следовательно, энергия колебаний, то есть тепловая составляющая полной энергии, приходящаяся на одну степень свободы атома вещества:

$$E_T = \frac{2F_0}{mT^2\omega^4} \sin^2 \frac{\omega T}{2}.$$

Последний член в выражении (7) не определен, осциллирует около среднего значения и отражает передачу и периодический обмен энергией колеблющимся атомом с внешней силой, то есть с соседними атомами.

Поскольку прирост внутренней энергии среды прекращается при достижении конечного давления p в момент времени T , следует и при рассмотрении отдельных атомов считать процесс нарастания E в момент времени T оконченным. Тогда в (7) $\cos(\omega t - \omega T/2) = \cos \omega T/2$, а отношение E_h/E будет равно:

$$\frac{E_h}{E} = \sin^2 \frac{\omega T}{2} / \left(\sin^2 \frac{\omega T}{2} + \frac{\omega^2 T^2}{4} - \omega T \sin \frac{\omega T}{2} \cos \frac{\omega T}{2} \right). \quad (8)$$

Оценим величину T , или локальную, на площади одного атома, ширину фронта УВ в конкретном случае. УВ в меди, движущаяся со скоростью $D \approx 14.3$ км/с, сжимает среду до $V/V_0 \approx 0.509$ [Трунин. Под ред., 2006]. Коэффициент Грюнайзена Γ при такой плотности равен 1.02, если следовать известной формуле $\Gamma(V) = \Gamma_0 \times (V/V_0)$. Если же исходить из $p_p/p_h = V/V_0$ за фронтом УВ [Анисичкин, 2017] и $\Gamma(V) = p_h V/E_h$, где p_h давление за фронтом УВ, p_p и p_h упругая и тепловая составляющие давления, то $\Gamma \approx 1.3$, а $E_h/E \approx 0.76$ для меди при $V/V_0 \approx 0.509$.

Примем последнюю зависимость для $\Gamma(V)$ и численное значение E_T/E , что, впрочем, мало влияет на результат. Тогда из соотношений для температуры Дебая [Raikes, Ahrens, 1979]:

$$\theta_D(V) = \theta_D(V_0) \exp \left\{ - \int_{V_0}^V \frac{\Gamma(V)}{V} dV \right\}$$

и для средней циклической частоты колебаний $\hbar\omega(V) = e^{-1/3} \times k\theta_D(V)$ [Зельдович, Райзер, 1966] получаем, что за фронтом УВ $\omega \approx 1 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$. С другой стороны, решение уравнения (8) при $E_h/E \approx 0.76$ дает $\omega T \approx 2.1$. Следовательно, получаем, что $T \approx 2.1 \times 10^{-14}$ с.

Время T_{exp} прохождения УВ, движущейся со скоростью $D = 14.3$ км/с межмолекулярного расстояния в меди $d \approx 2.7 \times 10^{-8}$ см равно $T_{exp} \approx 1.9 \times 10^{-14}$ с. Хорошее совпадение расчетного T и T_{exp} говорит о приближенном равенстве локальной на площади атома ширины фронта УВ межмолекулярному расстоянию. Такой результат вполне подтверждается расчетами методами молекулярной динамики, например [Loyola et al., 2010]. Очевидно, что предельно узкий фронт инициирующей УВ с большими градиентами величин требует учета возможной существенной трансформации молекул ЭМ уже в переднем фронте УВ.

Примечание. В реальном случае, когда в среде есть поры, более плотные твердые включения и другие неоднородности, ширина фронта УВ будет не меньше размера неоднородностей.

Давление за фронтом инициирующей ударной волны. Условия возникновения и роста алмазной фазы во фронте детонации должны соответствовать фазовой диаграмме углерода. Основным параметром, определяющим начало и ход детонационных реакций, наряду с температурой, скачок давления p_H во фронте инициирующей УВ:

$$p_H = \rho_0 D U + p_1, \quad (9)$$

где ρ_0 начальная плотность среды, D – скорость УВ, которую для ЭМ примем равной скорости детонации, измеряемой в эксперименте, U – массовая скорость вещества за фронтом. Измерение массовой скорости U реагирующих веществ непосредственно за фронтом УВ представляет значительные трудности. Рассчитать массовую скорость за фронтом УВ можно с помощью обобщенной ударной адиабаты (УА) химических соединений, в том числе ЭМ [Анисичкин, 1980]:

$$D = U + 3.4(\rho_1 / \mu_{\text{eff}})^{1/3} U^{1/2} + 9.1(\rho_1 / \mu_{\text{eff}})^{2/3}, \quad (10)$$

где, для удобства расчетов, D и U в км/с, ρ_1 в г/см³, μ_{eff} – «эффективная» молекулярная масса среды в г. При этом $\mu_{\text{eff}} = \mu_{\Sigma} / (N - n_H)$ равна массе молекулы μ_{Σ} деленной на число атомов в молекуле N за вычетом числа атомов водорода n_H . В таких расчетах получаются следующие давления:

Для тротила (ТНТ) $\rho_1 = 1.64$ г/см³ со скоростью детонации $D = 6.95$ км/с. Из (10) следует $U = 2.29$ км/с, тогда давление из (9) $p_H = 26.1$ ГПа. (По [Song, Lee, 1989] максимальное давление в «химпике» $p_H \approx 28$ ГПа.)

Для октогена (ОГ) $\rho_1 = 1.9$ г/см³ со скоростью детонации $D = 9.1$ км/с. Из (10) следует $U = 3.56$ км/с, тогда давление из (9) $p_H = 61.4$ ГПа. (В [Гоголя и др., 2000] для зарядов меньшей плотности $\rho_1 = 1.81$ г/см³ получено давление около 40 ГПа.)

Для Т/Г 50/50 $\rho_1 = 1.68$ г/см³ давление из (9) $p_H = 35$ ГПа. (В [Таржанов и др., 2019] давление в «химпике» получено от 45 ГПа до 63 ГПа.)

Температура за фронтом инициирующей ударной волны. Задача нахождения температуры за фронтом УВ может быть решена, во-первых, выделением из полной внутренней энергии вещества тепловой составляющей и, во-вторых, расчетом теплоемкости среды.

Первая часть задачи приближенно решена, в работах [Анисичкин, 1979, 1984], где показано, что при ударном сжатии конденсированной среды с достаточной для расчетов точностью выполняется соотношение:

$$p_H = \Delta p_p \frac{\rho}{\rho_1} + p_1, \quad (11)$$

где Δp_p – прирост потенциальной составляющей давления; p_H – полное давление за фронтом УВ; ρ – плотность за фронтом УВ, и ρ_1 – начальная плотность. Тогда с помощью известной УА прирост тепловой составляющей энергии и, следовательно, температура, если известна теплоемкость, находятся из соотношений:

$$\Delta E_T = \frac{p_H + p_1}{2} (v_1 - v) - \int_v^{v_1} p_p(v) dv, \quad T \approx \frac{\Delta E_T}{c_v} + T_1.$$

Теплоемкость одноатомных веществ в конденсированном состоянии за фронтом УВ близка к $3R$, и задачу можно считать приближенно решенной. Рассчитать теплоемкость химических соединений позволяет результат работы [Анисичкин, 1980], из которой следует, что с помощью обобщенной УА (10) можно решить обратную задачу - по имеющейся экспериментальной УА вещества определять эффективное значение молекулярной массы μ_{eff} . При этом μ_{eff} - средняя масса атомов или групп атомов в молекуле конденсированной среды, совершающих самостоятельные тепловые колебания с вкладом в теплоемкость $\approx 3R$. Так как число таких групп атомов равно μ/μ_{eff} , то теплоемкость:

$$c_v = 3R \mu/\mu_{\text{eff}},$$

где μ — молекулярная масса данного химического соединения. Величина $3\mu/\mu_{\text{eff}}$, следовательно, соответствует числу возбужденных колебательных степеней свободы молекулы.

В качестве примера расчетов в случае ЭМ, следует рассмотреть нитрометан ($\text{CH}_3\text{-NO}_2$) - наиболее изученный в плане определения температур за фронтом УВ. На Рисунке 9 заштрихована область, в которой расположены многочисленные расчетные и экспериментальные данные по изменению температуры за фронтом УВ. 1 и 2 – расчет температуры ударно сжатого нитрометана предложенным выше методом по экспериментальным УА [Van Thiel et al., 1977]. Согласие с данными [Delpuech, Menil, 1984] до 5 ГПа – в пределах экспериментальной ошибки определения УА. При больших давлениях УА нитрометана измерить трудно, так как начинается детонация.

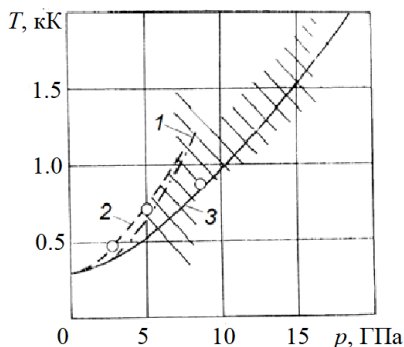


Рисунок 9. 1, 2 - расчет температуры нитрометана по экспериментальным УА [Van Thiel et al., 1977]. Линия 3 – расчет температуры по обобщенной УА (10). \circ – экспериментальные данные [Delpuech, Menil, 1984].

При давлениях, больших порога инициирования, УА нитрометана можно рассчитать из соотношения (10). Такая УА, в отличие от экстраполированных экспериментальных адиабат, описывает ударное сжатие вещества с учетом разрыва части химических связей в молекулах, что снижает скорость роста температуры в диапазоне от 5 до 8.5 ГПа, как получено в [Delpuech, Menil, 1984] и в расчетах (Рисунок 9).

В сплаве равных количеств тротила и гексогена непосредственно за фронтом инициирующей УВ, согласно аналогичному расчету, $T = 2000$ К при амплитуде «химпика», равной 35 ГПа, что ниже температуры Чепмена - Жуге [Xianchu et al., 1985], так как последняя описывает состояние среды, прореагировавшей и, следовательно, дополнительно разогретой.

Расчет предложенным методом температуры ударно сжатых простых веществ и углеводородов также удовлетворительно согласуется с данными [Воскобойников и др., 1979; Гоголя и др., 2001].

Влияние давления и температуры на рост алмазных частиц. В процессах коагуляции скорость роста и размер частиц увеличиваются с температурой. Высокое давление способствует образованию фаз высокого давления, в том числе алмаза.

Давление p и температура T , при детонационном разложении ЭМ на основе тротила (20 – 30 ГПа, 2500 - 3500 К [Tanaka, 1983]) на фазовой диаграмме углерода (Рисунок 10) соответствуют области стабильности алмазной фазы. В [Мальков и др., 1993] сообщается об образовании алмаза из жидкой фазы углерода при детонации БТФ. Но измерения [Долгобородов и др., 2013] температуры продуктов детонации БТФ показали (4100 ± 150) К, что может быть меньше температуры плавления алмаза, если следовать фазовой диаграмме углерода.

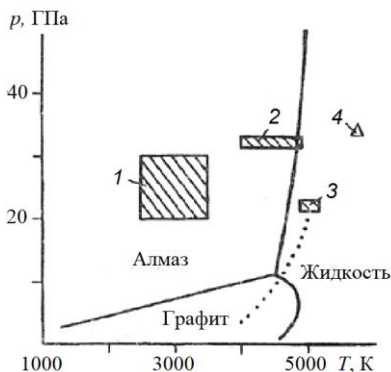


Рисунок 10. Фазовая диаграмма углерода [Van Thiel et al., 1988; Stiel, 2018] и параметры детонации ЭМ.

1 – смеси тротила и гексогена (октогена), 2 – БТФ, 3 – Alex 20, ----- - изохрона разгрузки [Tanaka, 1983]; 4 – БТФ [Кондриков, 1987].

Одним из методов повышения температуры среды в зоне синтеза может быть использование мощных насыпных ЭМ с органическими наполнителями малой плотности [Титов, Анисичкин, и др., 1998]. На Рисунке. 11 приведена кривая распределения по размерам частиц НА, синтезированного при детонации смеси октогена с бензолом, предварительно нагретой до 440 К при p 10 атм. Начальная плотность бензола соответственно понижалась с 0.88 до 0.7 г/см³. При этом температура ударно-сжатого бензола, рассчитанная по методу [Долгушин, Анисичкин, 1992] составляет ~ 6000 К, тогда как для бензола нормальной начальной плотности ~ 4000 К. На Рисунке 11 видны две группы частиц со средним размером ~ 5 и ~ 15 нм, очевидно образовавшиеся в микрообъемах с разной температурой.

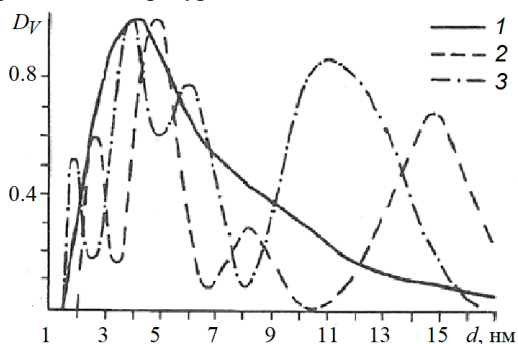


Рисунок 11. Распределение по размерам частиц НА, синтезированных при детонации (d — размер частиц, D_v — массовая доля частиц данного размера). 1 — тротил/гексоген; 2 — октоген с бензолом; 3 — тротил/октоген/Al 40/55/5.

Другой метод повышения температуры детонации заключается в применении высокотемпературных добавок в ЭМ (Рисунок 11, линия 3).

Эти результаты качественно можно объяснить следующим образом. Если в процессе роста алмазные частицы находятся в твердом состоянии, то близость температуры среды к температуре плавления алмаза может влиять на размеры, до которых они могут сливаться с объединением кристаллических решеток. Энергия, выделяющаяся при слиянии частиц за счет уменьшения их свободной поверхности, приблизительно пропорциональна площади поверхности, то есть $\Delta E \sim d^2$ (d — размер частиц), а энергия, необходимая для нагрева до температуры плавления $T_{пл}$, $\Delta E \sim (T_{пл} - T)d^3$. Если считать, что для слияния частицы должны «подплавиться», то $d \sim 1/(T_{пл} - T)$.

Ограничение на максимальный размер получаемых частиц алмаза накладывает и продолжительность синтеза. Согласно расчетам по формулам [Эйнштейн, Смолюховский, 1936] в продуктах взрыва время роста частиц до $d = 5$ нм составляет $\sim 10^{-9}$ с, что согласуется и с оценкой

[Лин, 1993]. Характерное время существования высоких давлений и температур в детонационной волне – единицы микросекунд, что определяет максимально возможный размер получаемого обсуждаемым методом алмаза ~ 0.1 мкм.

На Рисунке 12 вместе с экспериментальными данными [Титов, Анисичкин и др., 1989; Саввакин, 1981] показана полученная выше упрощенная качественная зависимость $d_{cp}(T)$. При этом коэффициент пропорциональности кривой определен по экспериментальной точке, подтверждаемой опытами с ЭМ [Титов, Анисичкин и др., 1989] и соответствующей среднему размеру частиц $d_{cp} = 5.5$ нм. Наиболее точно кривая описывает экспериментальные точки, если принять в детонационной волне для алмаза $T_{пл} = 4450$ К.

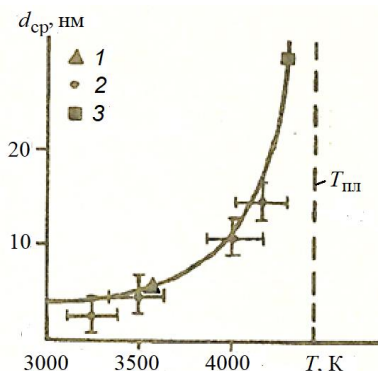


Рисунок 12. Зависимость среднего размера алмазных частиц от температуры синтеза. 1 – [Титов, Анисичкин и др., 1989]; 2 – [Саввакин, 1981]; 3 – БТФ [Мальков и др., 1993].

Можно предположить, что дальнейшее увеличение размеров частиц может быть получено при повышении температуры синтеза до плавления углерода и неограниченной жидкокапельной коалесценции углеродных частиц. В [Анисичкин, 1991] обсуждается возможность синтеза алмаза через жидкую фазу углерода, но отмечается, что без дополнительного охлаждения углерод может затвердеть в неалмазной фазе, так как изоэнтропа разгрузки продуктов взрыва может миновать область стабильности алмазной фазы (Рисунок 10).

Полученные результаты и сравнение Рисунка 10. и Рисунка 12 позволяют предположить, что синтезированный в [Мальков и др., 1993] алмаз ($d_{cp} = 31$ нм соответствует температуре детонации БТФ – 4300 К. Такая температура согласуется, например с расчетом по методу ВКВ [Tanaka, 1983] и экспериментом [Долгобородов и др., 2013]. Заштрихованная область на Рисунке 10. показывает разброс параметров

детонации БТФ максимальной плотности, рассчитанных в [Tanaka, 1983] и по разным теоретическим моделям. Относительно крупные, но пористые частицы, полученные в [Мальков и др., 1993], возможно, представляют собой оплавленные в расширяющихся продуктах взрыва конгломераты, состоящие из более мелких алмазных частиц.

Таким образом, подтверждена зависимость размеров частиц детонационного алмаза от температуры синтеза.

Термодинамическая устойчивость ультрадисперсной алмазной фазы. Существенная часть результатов по процессам во фронте детонационной волны основывается на анализе сохранных и очищенных продуктов взрыва. Но во взрывной камере, со временем, при очистке и при тепловой обработке свойства, характеристики углеродосодержащих продуктов могут меняться. Поэтому необходимо оценить возможное влияние этих факторов на результаты.

При рассмотрении одиночного, бездефектного кристалла алмаза, находящегося в контакте с другой фазой углерода – графитом получены следующие расчетные результаты.

Частицы алмаза, имеющие размер больше критического для данной температуры и граничащие с графитом, могут со временем распадаться. В свою очередь, меньшие частицы могут расти как за счет перехода атомов из решетки графита в решетку алмаза, так и за счет энергетически выгодного объединения частиц, находящихся в близком контакте.

Энергия кристалла пропорциональна числу атомов, поэтому при уменьшении их с N_0 до некоторого N_k всей энергии единичного кристалла будет недостаточно для сообщения в результате флуктуации даже одному атому энергии, необходимой для выхода из решетки алмаза. В расчетах получена следующая связь между энергией выхода $\epsilon_{\text{вых}}$ и конечным устойчивым числом атомов N_k , в изолированном кристалле:

$$\epsilon_{\text{вых}} \approx 58.5 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 kT N_k.$$

С другой стороны, хотя и более редкое, чем в алмазе, появление высокоэнергетических фононов в графите с импульсом, направленным в алмазную фазу, может переводить атомы углерода в структуру алмаза.

На Рисунке 13 приведены типичные распределения частиц алмаза по размерам. Видно, что не существуют частицы с размерами менее 2.5 нм. Если это не является следствием способа очистки НА и методики измерений, то наличие минимального размера частиц может быть объяснено как результат равновесия рассмотренных процессов.

На Рисунке 13 кривая 1 - распределение по размерам частиц алмаза, выделенных из продуктов взрыва через 1.5 часа после его получения, 2 - через 24 часа, 3 - распределение частиц НА выделенных из продукта, который 100 часов находился при температуре жидкого азота.

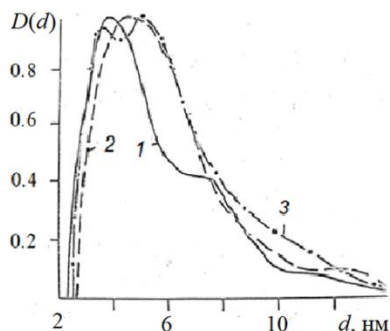


Рисунок 13. Изменение распределения частиц по размерам со временем хранения образцов и от температуры.

Сделанные оценки и опытные данные позволяют считать, что изменения характеристик углеродосодержащих продуктов при хранении и дальнейшей обработке несущественно влияют на результаты их последующего анализа.

Твердофазная коалесценция частиц алмаза в продуктах взрыва.

Как показано в предыдущих разделах, расчетные и опытные значения давлений и температур во фронте детонации у разных авторов в ряде случаев заметно отличаются [Даниленко, 2010], в том числе и от рассчитанных в настоящей работе. Но в большинстве случаев параметры среды за фронтом УВ оказываются заведомо в области стабильности твердой алмазной фазы углерода. Следовательно, возникает вопрос о механизме роста и коагуляции частиц алмаза [Даниленко, 2017] в кристаллическом состоянии.

В кристаллическом состоянии возможен рост частиц алмаза за счет присоединения отдельных атомов или групп атомов углерода, выделяющихся при разложении молекул ЭМ [Ostwald, 1897]. Однако только эти механизмы роста не объясняют, сложный вид кривых распределений частиц по размерам, получаемых в эксперименте.

На Рисунке 14 приведено сделанное методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей распределение D_N - числа алмазных частиц по размерам. Распределение не монотонное, есть преимущественные размеры частиц, периодически повторяющиеся (вертикальные штриховые линии). (Не исключено, что это частично аппаратный эффект, но маловероятно, так как группы частиц с разными выделенными размерами непосредственно наблюдаются на фотографиях (Рисунок 1)).

Из приведенных примеров следует, что нельзя исключить образование в продуктах взрыва алмазных частиц с разными преимущественными, выделенными размерами. Поэтому распределения по размерам, как на Рисунке 14, требуют объяснения.

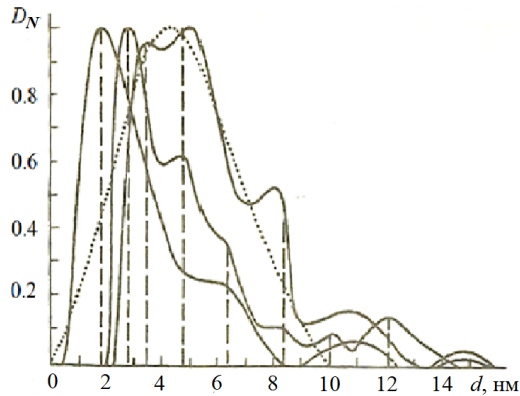


Рисунок 14. Кривые распределений относительной встречаемости частиц в зависимости от размеров: сплошные линии – эксперимент, точечная линия – расчет [Ериов, Куперштох, 1990, 1993].

На Рисунке 15 приведены экспериментальные дисперсионные зависимости частот $\nu = \omega/2\pi$ оптических (ТО) и акустических (ТА) фононов от волнового вектора K вдоль направления $[100]$ в кристалле алмаза [Киттель, 1978]. Фононы с волновыми векторами вдоль направлений $[100]$ имеют наибольшую энергию и поэтому в большей степени определяют поведение кристаллов алмаза при соударении. Так как для слияния частиц необходимы поперечные смещения атомов в месте контакта, рассматриваем только поперечные оптические и акустические фононы. Будем учитывать также эволюцию только коротковолновых фононов, в которых максимально относительное смещение соседних атомов, что и может привести к перестройке кристаллических решеток.

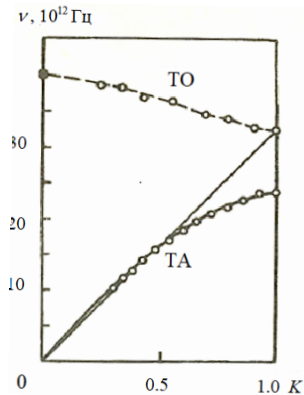


Рисунок 15. Экспериментальные дисперсионные зависимости частот $\nu = \omega/2\pi$ оптических и акустических фононов от волнового вектора K [Киттель, 1978].

Минимальная длина волн поперечных оптических колебаний $\lambda_{\min} = 2a$, так как $\lambda = 2\pi/K$, где a - постоянная решетки алмаза, составляет 3.657\AA , K – в единицах π/a . Это стоячие волны ($d\omega/dK = 0$), которые «ожидают» в месте соударения акустические поперечные фононы, отразившиеся от противоположной свободной поверхности частицы, и затем интерферируют с ними. (a - постоянная решетки алмаза, составляет 3.7\AA , а кратчайшее расстояние между атомами равно 1.54\AA .)

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

Эти особенности дисперсионных зависимостей позволяют рассчитать размеры частиц, при которых амплитуды поперечных смещений атомов в месте соударения благодаря резонансным эффектам будут максимальны. Такие резонансы имеют место при удвоенных размерах частиц, кратных длинам акустических волн, попадающих в резонанс с поперечными колебаниями с $\lambda = 2a$. Следовательно, при определенных размерах частиц благодаря резонансным эффектам, приводящим к существенно превышающим тепловые поперечные смещения атомов, выбивающим их из решетки, может происходить слияние (коалесценция) твердых частиц, так как из-за появления новых связей и выделения энергии произойдет лавинообразное объединение кристаллических решеток частиц. Благодаря такому эффекту жидкой поверхности, частиц алмаза соответствующего размера в продуктах взрыва будет меньше, чем частиц других размеров. С другой стороны, когда смещение атомов в месте соударения будет минимальным, частицы алмаза проявят эффект твердой поверхности, то есть слияния не произойдет, и частицы сохранят свой размер. Частиц таких размеров в продуктах взрыва будет относительно больше.

На Рисунке 16 приведен один расчетный период интерференционной зависимости от размеров частиц амплитуд поперечных смещений атомов в месте соударения.

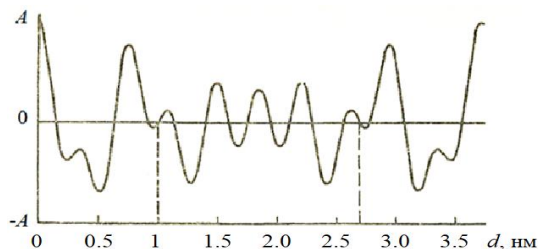


Рисунок 16. Интерференционная зависимость от размеров частиц амплитуд поперечных смещений атомов в месте соударения частиц. Штриховые линии – расчетные выделенные, стабильные размеры частиц.

Так как зависимость повторяется с периодом 37\AA (3.7 нм), то одной и той же интерференционной картине соответствуют разные стабильные размеры частиц. Стабильные размеры соответствуют тем случаям, когда абсолютные и относительные смещения атомов будут минимальны (штриховые линии на Рисунке 16). Поэтому выделенными будут два набора размеров частиц:

$$D_{m1} \approx 10\text{\AA} + 37\text{\AA} k \text{ и } D_{m2} \approx 26\text{\AA} + 37\text{\AA} k \quad (k = 0, 1, 2, \dots)$$

(или $D_{m1} \approx 1\text{нм} + 3.7\text{нм} \cdot k$ и $D_{m2} \approx 2.6\text{нм} + 3.7\text{нм} \cdot k$.)

Для относительно небольших частиц, когда отставание акустических колебаний с более короткими длинами волн мало, аналогичный расчет дает выделенные размеры:

$$D_{m3} \approx 18; 27; 34 \text{\AA} \quad (\text{или } D_{m3} \approx 1.8; 2.7; 3.4 \text{ нм.})$$

На Рисунках 14 и 17 расчетные стабильные размеры частиц показаны штриховыми линиями. (Гистограмма на Рисунке 17 построена, в основном, по результатам измерений для веществ, приведенных в Главе 1.) Видно частичное соответствие рассчитанных устойчивых размеров и наблюдаемых в эксперименте. Отклонения расчетных значений выделенных размеров для малых частиц влево и для больших вправо можно объяснить неалмазными внешними разуплотненными слоями атомов, влияющими на усредненные значения a с изменением размеров частиц. (В расчетах бралось усредненное значение постоянной решетки, найденное из измеренной на гелиевом пикнометре плотности частиц в $3.1 - 3.2 \text{ г/см}^3$, тогда как плотность кристаллов алмаза равна 3.51 г/см^3 .)

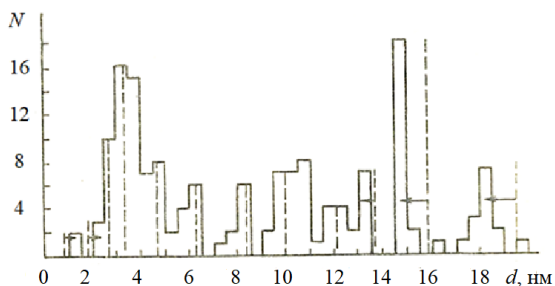


Рисунок 17. Распределение по размерам более часто встречающихся размеров частиц НА. Штриховыми линиями показаны расчетные положения устойчивых размеров алмазных наночастиц.

Таким образом, обнаружено ранее неизвестное физическое явление резонансной твердофазной коалесценции малых частиц алмаза.

Более полное изложение модели твердофазной коалесценции алмазных частиц впервые изложено в [Отчет ИГиЛ СО РАН: Разработка физических основ технологии компактирования ультрадисперсного алмаза. Синтез ультрадисперсных материалов при взрыве. - 1991. - Деп. ВНИИЦ. - Инв. № 02.9.20 004495. (Отв. исп. *Анисичкин В. Ф.*)].

Следует отметить, что независимо от приведенной выше «фононной» модели твердофазной коалесценции алмазных частиц [Анисичкин, 1991, 1993] появились публикации, в основном согласующиеся с предложенной моделью. Так в работах [Лин 1993; Лин и др., 1995], в частности, отмечается, что «...фононные возбуждения алмазных частиц в ударной волне играют главную роль в коллективных эффектах в замкнутой системе кластеров...». В работе [Скоков и др., 1998] рост алмазных частиц при динамическом нагружении алмазных нанопорошков «...объясняется коалесценцией кластеров с возбужденными кристаллическими решетками». В работе [Куперштох и др., 1998] получено, что во взаимодействующих углеродных частицах возникают волны сжатия и разрежения амплитудой до 30 ГПа, способствующие перестроению их кристаллических решеток и объединению.

Компактирование алмазных нанопорошков. Практический интерес представляет увеличение размеров алмазных частиц и получение компактов из частиц НА, которые могут иметь более широкие области применения. В предыдущих разделах показано, что объединению алмазных частиц (твердофазной коалесценции) способствуют коллективные колебательные эффекты в сталкивающихся кристаллах, что дало основание предположить, что алмазные наночастицы могут «сливаться» и в других процессах, когда обеспечены многократные взаимодействия, высокоскоростные столкновения частиц.

Отличие порошков НА от крупнозернистых алмазных порошков определяется малыми размерами частиц. Прежде всего, это высокая пористость и большое содержание поверхностных примесей. Кроме того, частицы НА из-за малого размера успевают полностью прогреться при ударно-волновом сжатии, то есть не могут спекаться через плавление только поверхности, как более крупные алмазные частицы.

Для твердофазной коалесценции алмазных частиц не нужна высокая, до плавления, температура, достаточно энергичного столкновения частиц, чтобы возбудить колебательные процессы в их кристаллических решетках. Но неуглеродные примеси на поверхности алмазных частиц препятствуют такому процессу, которые необходимо удалять. Для этого порошки НА перед компактированием длительно очищались нагреванием в вакууме.

Для более длительного удержания высокого давления и плавной разгрузки заряд ЭМ и ампулу с образцом заключали в массивную металлическую оболочку (Рисунок 18). Такая постановка обеспечивала многократное отражение УВ от внутренних поверхностей ампулы в образец НА и, следовательно, многократные энергичные столкновения алмазных нанокристаллов. Также достигалось давление компактирования при температуре, меньшей, чем при однократном ударном сжатии до того же давления (то есть без плавления частиц).

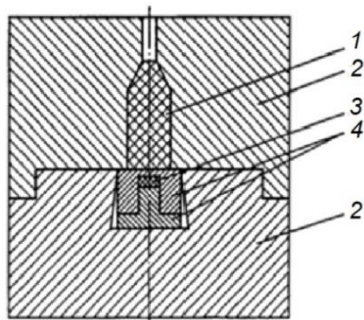


Рисунок 18. Сборка для компактирования НА: 1 - окфол (флегматизированный октоген), 2 - металлическая оболочка, 3 - образец НА, 4 - металлическая ампула.

В результате экспериментов получены обломки компакта размером от нескольких микрон до 1 мм (Рисунок 19). Поверхность частиц ровная, без пор и трещин, сколы остроугольные. На оптическом микроскопе частицы слабо просвечивают красноватым светом. Средняя плотность массы частиц, измеренная на гелиевом пикнометре, составляет 3.05 г/см^3 , что практически совпадает с плотностью кристаллических частиц исходного НА, измеренной этим же методом. Наиболее прочные, при статическом сжатии, фрагменты компакта соответствуют алмазам марки АС2. Следов графитизации в образцах не обнаружено.

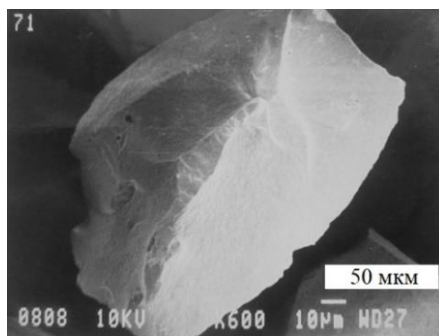


Рисунок 19. Фрагмент компакта НА.

В работе [Purohit, Velizhanin, 2021] теоретически рассмотрен рост углеродных частиц, как за счет коагуляции, так и прилипанием более мелких частиц (*Ostwald ripening*). В нашем исследовании показано, что быстрый рост алмазных частиц при детонации ЭМ обеспечивается, в основном, объединением. При этом не обязательно промежуточное газообразное или жидкое состояние углерода.

В Заключении обобщены полученные результаты, обозначены направления дальнейшего развития исследований. Отмечается, что сочетание метода «меченых» атомов и образование алмазной фазы, как своеобразной метки времени, показало уникальную информативность в изучении процессов детонации и ударно-волнового разложения веществ.

Основные результаты исследования

В результате проведенных исследований последовательность основных стадий детонационного разложения мощных органических ЭМ впервые установлена следующей:

1. Разложение молекул ЭМ в инициирующей ударной волне с переходом углерода в метан и свободный углерод. Образование алмазной фазы, причем доля алмазной фазы в свободном углероде возрастает с ростом мощности ЭМ.

2. Окисление водорода метана. Выделение освободившегося углерода и образование неалмазной фазы.

3. Формирование конгломератов из углеродных частиц.

4. Частичное окисление углеродных конгломератов с поверхности.

5. Дополнительные реакции с участием углерода в зависимости от изменения температуры и давления продуктов детонации.

Впервые обнаружен и объяснен эффект твердофазной коалесценции алмазных наночастиц. Получены экспериментальные и расчетные данные, подтверждающие рост алмазных частиц при детонационном разложении ЭМ в твердом кристаллическом состоянии за счет объединения.

Предложенный механизм роста и объединения алмазных частиц коллективными колебательными эффектами объясняет их быстрый рост и обнаруженные выделенные, более стабильные размеры алмазных наночастиц в продуктах детонации и в продуктах ударно-волнового разложения органических веществ.

Основные результаты исследования получены и опубликованы в период с 1989 г. до 2018 г. До настоящего времени, насколько известно, не появилось публикаций, которые ставили бы под сомнение основные выводы, сделанные в Диссертационной работе.

Рекомендации по дальнейшей разработке темы

Перспективно развитие теории кинетики детонационных реакций на основе установленного в работе механизма детонационного разложения ЭМ, адекватного однозначно достоверным экспериментальным данным. Полученные результаты также являются фундаментальной основой для более глубокого понимания хода сверхбыстрых превращений веществ при больших градиентах давлений и массовых скоростей в ударных волнах.

В экспериментальном плане целесообразна дальнейшая детализация процессов детонационного разложения ЭМ введением изотопов, в частности кислорода, в состав молекул детонирующих ЭМ.

В практике, при решении задач взрывного синтеза новых материалов, в том числе наноматериалов, следует основываться на предложенном механизме детонационного и ударно-волнового превращения веществ. В этом плане необходимо исследование химического взаимодействия вещества целевых добавок в ЭМ с промежуточными продуктами детонации, основной состав которых установлен в работе.

Предложенная теория и практика компактирования алмазных нанопорошков в твердом кристаллическом состоянии может быть полезна и при компактировании других наноматериалов.

Список публикаций Автора по теме работы

1. **Анисичкин В. Ф.** О фазовых превращениях и химических реакциях в ударных волнах // Физика горения и взрыва. - 1980. - Т. 16. - №2. - С. 140-143.
2. **Анисичкин В. Ф.** К расчёту ударных адиабат химических соединений // Физика горения и взрыва. - 1980. - Т. 16. - №5. - С. 151-153.
3. **Анисичкин В. Ф.** Аномальная ударная сжимаемость и теплоемкость алмаза // Физика горения и взрыва. - 1984. - Т. 20. - №1. - С. 77-79.
4. **Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю., Титов В. М.** Синтез алмаза при динамическом нагружении органических веществ // Доклады АН СССР. - 1988. - Т. 303. - №3. - С. 625-627.
5. **Анисичкин В. Ф., Дерендяев Б. Г., Коптюг В. А., Мальков И. Ю., Салахутдинов И. Ф., Титов В. М.** Исследование процесса разложения в детонационной волне изотопным методом // Физика горения и взрыва. - 1988. - Т. 24. - №3. - С. 121-122.
6. **Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю.** Термодинамическая устойчивость алмазной фазы // Физика горения и взрыва. - 1988. - Т. 24. - № 5. - С. 135-137.
7. **Анисичкин В. Ф.** Расчет температуры конденсированной среды за фронтом ударной волны // Физика горения и взрыва. - 1988. - Т. 24. - № 1. - С. 75-79.
8. **Титов В. М., Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю.** Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // Физика горения и взрыва. - 1989. - Т. 25. - №3. - С. 117-126.
9. **Titov, V. M., Anisichkin, V. F., Mal'kov, I. Yu.** Diamond Synthesis from Dynamically Loaded Organic Matter / In: "Shock Compression of Condensed Matter—1989". Elsevier. Sc. Publ. - 1990. - P. 659-662.
10. **Анисичкин В. Ф., Дерендяев Б. Г., Мальков И. Ю., Салахутдинов И. Ф., Титов В. М.** Исследование процесса детонации конденсированных ВВ изотопным методом // Доклады АН СССР. - 1990. - Т. 314. - №4. - С. 879-881.
11. **Анисичкин В. Ф.** Об особенностях ударно-волнового разложения и синтеза алмаза из ароматических соединений // 5 Всесоюзное совещание по детонации. Сб. докладов. Красноярск. - 1991. - Т. 1. - С. 20-26.

12. Долгушин Д. С., Анисичкин В. Ф. Расчет температуры за фронтом ударной волны методами теории термодинамического подобия // Физика горения и взрыва. - 1992. - Т. 28. - № 6. - С. 80-84.
13. Анисичкин В. Ф. Явление резонансной твёрдофазной коалесценции малых частиц алмаза в продуктах взрыва // Химическая физика. - 1993. - Т. 12. - №5. - С. 605-608.
14. Анисичкин В. Ф. О механизме выделения углерода при детонационном разложении веществ // Физика горения и взрыва. - 1994. - Т. 30. - №5. - С. 100-106.
15. Анисичкин В. Ф., Гадияк Г. В., Казакова И. В. Моделирование столкновения двумерных кластеров // Химическая физика. - 1994. - Т. 13. - № 3. - С. 68-71.
16. Anisichkin V. F., Dolgushin D. S. Mechanism of diamond synthesis from high explosives / Advances in New Diamond Science and Technology. Saito S. et al. (Editors). MYU. Tokyo. - 1994. - P. 569-572.
17. Анисичкин В. Ф., Долгушин Д. С., Петров Е. А. // Влияние температуры на процесс роста ультрадисперсных алмазов во фронте детонационной волны // Физика горения и взрыва. - 1995. - Т. 31. - № 1. - С. 109-112.
18. Анисичкин В. Ф., Долгушин Д. С., Комаров В. Ф. // Ударно-волновое компактирование ультрадисперсных алмазов // Физика горения и взрыва. - 1999. - Т. 35. - № 3. - С. 143-145.
19. Анисичкин В. Ф., Долгушин Д. С., Петров Е. А. // Ударно-волновой синтез фуллеренов из графита // Физика горения и взрыва. - 1999. - Т. 35. - № 4. - С. 98-99.
20. Anisichkin V. F., Gilev S. D., Ershov A. P., Medvedev D. A., Satonkina N. P., Trubachev A. M., Yanilkin Y. V. Investigation of dense explosives detonation chemistry by labeled carbon atoms and conductivity measurements / Twelfth International Detonation Symposium. San Diego, California. - 2002. - P. 167-174.
21. Анисичкин В. Ф. Результаты исследования механизма детонации тротила, гексогена и октогена методом изотопных индикаторов // Физика горения и взрыва. - 2007. - Т. 43. - № 5. - С. 96-103.
22. Анисичкин В. Ф. О результатах исследований методом изотопных индикаторов механизма детонации смеси тротила и гексогена // Химическая физика. - 2011. - Т. 30. - № 4. - С. 68-71.
23. Анисичкин В. Ф. Молекулярный механизм детонации органических взрывчатых веществ // Горение и плазмохимия. - 2012. - Т. 10. - С. 21-35.
24. Анисичкин В. Ф. О механизме детонации органических взрывчатых веществ // Химическая физика. - 2016. - Т. 35. - № 6. - С. 30-34.
25. Анисичкин В. Ф. Уравнение состояния для расчета температуры материалов при обработке взрывом // Инженерно-физический журнал. - 2017. - Т. 90. - № 4. - С. 1025-1035.
26. Anisichkin V. F., Satonkina N. P., Kashkarov A. O. Detonation mechanism of organic high explosives and production of nanocarbon / Sixteenth International Detonation Symposium. Cambridge, Maryland. - 2018. - P. 769-775.
27. Анисичкин В. Ф. Моделирование состава внешнего жидкого ядра Земли // Физика Земли. - 2023. - №. 2. - С. 36-48.

Список литературы (Часть списка с участием Автора приведена выше.)

Ahrens Th. J., Potter D. K. Dynamic consolidation of initial diamond single crystal powders and diamond-graphite into fused polycrystalline diamond // *Shock Waves in Condensed Matter*. - 1987. - Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. - B. - V. - 1988.

Badziag P., Verwoerd W. S., Ellis W. P., Greiner N. R. Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite // *Nature*. - 1990. - V. 343. - P. 244-245.

Bagge-Hansen M., Lauderbach L., Hodgkin R., Bastea S., Fried L., Jones A., van Buuren T., Hansen D., Benterou J., May C., Graber T., Jensen B. J., Ilavsky J., Willey T. M. Measurement of carbon condensates using small-angle x-ray scattering during detonation of the high explosive hexanitrostilbene // *J. Appl. Phys.* - 2015.- V. 117. – Is. 24. - P. 245902.

Delpuech A., Menil A. In *Shock Waves in Condensed Matter – 1983*. - Editors: Asay J. R., Graham R. A., Struab G. K.

Dreger Z. A., Gruzdkov Y. A., Gupta Y. M. Shock Wave Induced Decomposition Chemistry of Pentaerythritol Tetranitrate Single Crystals: Time-Resolved Emission Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B*. - 2002. – V. 106. P. - 247-256.

Ershov A. P., Satonkina N. P., Ivanov G. M. Electroconductivity profiles in dense high explosives // *Russ. J. Phys. Chem. B*. - 2007. - V. 1. - P. 588-599.

Handley C. A., Lambourn B. D., Whitworth N. J., James H. R., Belfield W. J. Understanding the shock and detonation response of high explosives at the continuum and meso scales // *Applied Physics Reviews*. - 2018. - V. 5. - Is. 1. – P. – 011303-1-011303-65.

Liu Q., Duan Y., Ma H., Long X., Han Y. Review on the exploration of condensed carbon formation mechanism in detonation products // *AIP Advances* 10, 050701. 2020. Doi: 10.1063/1.5142521. - P. - 10, 050701-1- 10, 050701-14.

Loyola C., Davis S., Peralta J., Gutiérrez G. Onset of failure in argon by the effect of a shockwave: A molecular dynamics study // *Computational Materials Science*. – 2010. - V. 49. - P. 582-587.

McGuire R., Ornellas D., Akst I. / *Proc. Symp. H. D. P. Paris, 1978*. - Русский перевод: В кн.: *Детонация и взрывчатые вещества* / Под ред. А. А. Борисова. – М.: Мир. - 1981. - С. 160-169.

Nguyen M. T., Hang T. D., Gritsan N. P., Kiselev V. G. Comment on "Computational Study on the Vinyl Azide Decomposition" // *Journal of Physical Chemistry A*. - 2015. - V. 119. - N 51. - P. 12906-12907.

Ostwald W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. (Studies on the formation and transformation of solid bodies) // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. - 1897. – V. 22. – P. 289–330.

Powell M. S., Bowlan P. R., Son S. F., McGrane S. D. Ultrafast Mid-Infrared Spectroscopy on Shocked Thin Film Explosive Crystals / In: *Sixteenth International Detonation Symposium*. Cambridge, Maryland. - 2018. - P. 790-796.

Purohit A., Velizhanin K. A. Kinetics of Carbon Condensation in Detonation of High Explosives: First-Order Phase Transition Theory Perspective // arXiv:2107.10928v1 [physics.chem-ph] 22 Jul 2021.

Raikes S. A., Ahrens T. J. Post-shock temperatures in minerals // *California Institute of Technology*. Pasadena. California. 1972. 91125. 125 P.

Steele B. A. Initial decomposition mechanisms of 2,4,6-triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and their kinetic isotope effect // *Journal of Applied Physics*. - 2023. – V. 133. - P. 075902.

Stiel L. I., Costa L., Samuels P. J. Improved Jaguar Calculations with Multi-Phase Carbon Relationships. In: Sixteenth International Detonation Symposium. Cambridge, Maryland. - 2018. - P. 691-700.

Tanaka K. Detonation properties of condensed explosives / National Chemical Laboratory for Industry, Tsukuba Research Center, Vatabe, Japan. – 1983.

Tarver C. M. Progress in Understanding Chemical Reaction Rates and Equation of State in the Non-Equilibrium Zel'dovich-von Neumann-Doring (NEZND) Model of Detonation / In: Sixteenth International Detonation Symposium. Cambridge, Maryland. - 2018. - P. 589-599.

Van Thiel M., Ree F. H., Grover R. Three phase carbon EOS model with electronic excitation / Shock Waves in Condensed Matter. Elsevier Science Publishers B. - 1988.

Van Thiel M., Shaner J., et al. / UCRL-0(08, Compendium of shock wave data, Lawrence Livermore Lab., Univ. of California— Livermore, California. - 1977.

Xianchu H. Chengbung H., Shufong K., The Eighth Symp. (Intern.) on Detonation. Preprints. Albuquerque, 1985.

Zhang, F., Alavi, S., Hu, A., Woo, T.K. First principles molecular simulation of energetic materials at high pressures / In: Horie, Y. (ed.) Shock Wave Science and Technology Reference Library-2008. Springer, Berlin. - 2009. - V. 3. - P. 65-107.

Алешаев А. Н., Зубков П. И., Кулипанов Г. Н., Лукьянчиков Л. А., Ляхов Н. З., Мишнев С. И., Тен К. А., Титов В. М., Толочко Б. П., Федотов Г. М., Шеромов М. А. Применение синхротронного излучения для исследования детонационных и ударно-волновых процессов // *Физика горения и взрыва*. - 2001. - Т. 37. - № 5. - С. 104-113.

Аминов Ю. А., Костицын О. В., Музыря А. К., Никитенко Ю. Р., Прууэл Э. Р., Смирнов Е. Б., Тен К. А., Толочко Б. П. Экспериментальные исследования детонирующих ВВ с использованием синхротронного излучения / Труды Межд. конф. XIII Харитоновские тематич. научн. чтения. Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ. - 2015. - С. 60-64.

(Часть Списка с участием **Автора** приведена выше.)

Верещагин А. Л., Сакович Г. В., Петрова Л. А. Новоселов В. В., Брыляков П. М. Исследование химического состава поверхности УДА детонационного синтеза // Доклады АН СССР. - 1990. - Т. 315. - № 1. - С. 104-107.

Воскобойников И. М. К превращению углеводородов за ударными фронтами // *Химическая физика*. - 1986. - Т. 5. - № 5. - С. 697-701.

Воскобойников И. М., Гоголя М. Ф., Долгобородов Ю. А. Температуры ударного сжатия жидких азота и аргона // Доклады АН СССР. - 1979. - Т. 246. - № 3. - С. 579-581.

Гилев С.Д., Трубачев А.М. Высокая электропроводность продуктов детонации тротила // *ЖТФ*. - 2001. - Т. 71. - Вып. 9. - С. 123-127.

Гоголя М. Ф., Бражников М. А., Долгобородов А. Ю. Особенности детонации прессованных зарядов октогена // *Физика горения и взрыва*. - 2000. - Т. 36. - № 4. - С. 83-86.

Гоголя М. Ф., Воскобойников И. М. Ударное сжатие углеводородов с общей формулой C_5H_8 // Физика горения и взрыва. - 2001. - Т. 37. - № 4. - С. 109-115.

Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. И. О роли фазового состояния углерода при оценке параметров детонации конденсированных веществ // Химическая физика. - 1984. - Т.3. № 5. - С. 754.

Даниленко В. В. Взрыв. Физика. Техника. Технология / М.: Энергоатомиздат. - 2010.

Даниленко В. В. О коагуляции углеродных кластеров в детонационной волне // Физика горения и взрыва. - 2017. - Т. 53. - № 1. - С. 105-114.

Долгобородов А. Ю., Бражников М. А., Махов М. Н., Сафронов Н. Е., Кириленко В. Г. Параметры детонации прессованных зарядов бензотрифуроуксана // Физика горения и взрыва. - 2013. - Т. 49. - № 6. - С. 112-120.

Долматов В. Ю., Озерин А. Н., Кулакова И. И., Вуль А. Я., Бочечка А. А., Ланчук Н. М., Мюллюмаки В., Веханен А. Новые аспекты в теории и практике детонационного синтеза, свойствах и применении наноалмазов // Успехи химии. - 2020. - Т 89. - № 12. - С. 1428-1462.

Ершов А. П., Сатонкина Н. П., Пластинин А. В., Юношев А. С. О диагностике зоны химической реакции при детонации твердых взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. - 2020. - Т. 56. - № 6. - С. 95-106.

Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. - М.: Наука. - 1966. - 688 стр.

Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / М.: Наука. - 1978.

Клименко В. Ю. Многопроцессная модель детонации (версия 3) // Химическая физика. - 1998. - Т. 17. - № 1. - С. 11-24.

Козырев Н. В., Брыляков П. М., Сен Чел Су, Штейн М. А. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов // Доклады АН СССР. - 1990. - Т. 314. - № 4. - С. 889-891.

Козырев Н. В., Голубева Е. С. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов из смесей тротила с гексогеном, октогеном и тэном // Физика горения и взрыва. - 1992. - Т. 28. - № 5. - С. 119-123.

Козырев Н. В., Сакович Г. В., Сен Чел Су. Исследование процесса синтеза алмазов из смеси взрывчатого вещества с углеродной добавкой изотопным методом // Физика горения и взрыва. - 2005. - Т. 41. - №5. - С. 117-118.

Кондриков Б. Н. Сумин А. И. Уравнение состояния газов при высоком давлении // Физика горения и взрыва. - 1987. - Т. 23. - № 1. - С. 114-122.

Куперштох А. Л., Ершов А. П., Медведев Д. А. Модель коагуляции углеродных кластеров при высоких плотностях и температурах // Физика горения и взрыва. - 1998. - Т. 34. - № 4. - С. 102-109.

Ландау Л. Д., Лифшиц В. М. / Механика. М.: Наука. - 1965. - 204 стр.

Лин Э. Э. Агрегация кристаллических кластеров во фронте ударных волн в конденсированных веществах // Химическая физика. — 1993. — 12, № 3, — С. 299—301.

Лин Э. Э., Новиков С. А., Куропаткин В. Г., Медведев В. А., Сухаренко В. И. Динамическое компактирование ультрадисперсных алмазов // Физика горения и взрыва. - 1995. - Т. 31. - № 5. - С. 136-138.

Литанов А. М., Хохряков Н. В., Кодолов В. И. Математическое моделирование процесса деструкции октогена // Доклады АН СССР. - 2004. - Т. 398. - № 2. - С. 210-213.

Лямкин А. И., Петров Е. А, Ершов А. П. Сакович Г. В., Ставер А. М., Титов В. М. Получение алмазов из взрывчатых веществ // Докл. АН СССР. - 1988. - Т. 302. - № 3. - С. 611–613.

Лямкин А. И., Ставер А. М., Бабушкин А. Ю. Особенности получения ультрадисперсного материала на основе углерода взрывчатых веществ. // V Всесоюзное совещание по детонации. Красноярск. - 1983.

Мальков И. Ю., Филатов Л. И., Титов В. М., Литвинов Б. В. Чувилин А. Л. Тесленко Т. С. Образование алмаза из жидкой фазы углерода // Физика горения и взрыва. — 1993. — 29, № 4. - С. 131-134.

Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. / М.: Наука. – 1986.

Рубцов И. А., Тен К. А., Прууэл Э. Р., Кашикаргов А. О., Студенников А. А. Изучение процесса конденсации углерода при детонации энергетических материалов // Южно-сибирский научный вестник. – 2022. – Т. 45. - № 5. – С. 92-94.

Саввакин Г. И. О возможности кристаллизации алмаза из газовой фазы при высокотемпературном ударном сжатии // Алмазы и сверхтвердые материалы. - 1981. — Вып. 4.

Скоков В. И., Лин Э. Э., Медведкин В. А., Новиков С. А. О характере ударной нагрузки при динамическом компактировании ультрадисперсных алмазов // Физика горения и взрыва. - 1998. - Т. 34. - № 3. - С. 105-106.

Сможж Д. В. Термический и электродуговой синтез графеновых материалов и их теплофизические свойства / Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН. - 2022. – Новосибирск.

Таржанов В. И., Воробьев А. В., Еськов А. Н., Кучко Д. П., Ральников М. А., Комаров Р. В. Использование метода тонких преград для исследования кинетики разложения ВВ вблизи фронта детонации. Забобахинские научные чтения. Снежинск. РФЯЦ-ВНИИТФ. - 2019. - С. 88-93.

Титов В. М., Прууэл Э. Р., Тен К. А., Лукьянчиков Л. А., Мерзиевский Л. А., Толочко Б. П., Жуланов В. В., Шехтман Л. И. Опыт применения синхротронного излучения для исследования детонационных процессов // Физика горения и взрыва, - 2011. - Т. 47. - № 6. - С. 3-15.

Трунин Р. Ф. (Под ред.) / Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ. - 2001. - Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ.

Уткин А. В., Мочалова В. М., Рогачева А. И., Якушев В. В. Структура детонационных волн в тэне // Физика горения и взрыва. - 2017. - Т. 53. - № 2. - С. 84-90.

Эйнштейн А., Смолуховский М. Брауновское движение (сборник статей) // ОНТИ — Главная редакция общетехнической литературы. - 1936.

Подписано в печать 1 августа 2023 г.
Формат бумаги 60x84 1/16
Тираж 100 экз.

Заказ № 327
Объем 2.0 п.л.
Бесплатно

Ротап rint Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН
630090, Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева 15