

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева
Сибирского отделения Российской Академии наук

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

Диссертация

на соискание учёной степени доктора физико-математических наук

Новосибирск

2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
 Глава 1. ОБРАЗОВАНИЕ СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ И УДАРНО-ВОЛНОВОМ РАЗЛОЖЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	22
1.1. Образование свободного углерода, в том числе в алмазной фазе, при детонационном разложении энергетических материалов	22
1.1.1. Методика эксперимента	24
1.1.2. Результаты экспериментов	24
1.1.3. Определение времени и параметров синтеза наноалмаза	27
1.1.4. О смешении продуктов детонации в зоне химической реакции ...	31
1.1.5. Кинетика зарождения и роста частиц алмаза	34
1.2. Образование свободного углерода, в том числе в алмазной фазе, при ударном сжатии органических веществ	39
1.2.1. Методика эксперимента	40
1.2.2. Результаты экспериментов	42
1.3. Обсуждение результатов. Выводы	45
 Глава 2. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕТОНАЦИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ «МЕЧЕНЫХ» АТОМОВ	47
2.1. Постановка экспериментов с изотопами углерода ¹³ C в составе молекул энергетического материала	48
2.1.1. Методика эксперимента	49
2.1.2. Характеристики исходных энергетических материалов	50
2.1.3. Экспериментальная установка	51
2.2. Результаты измерений содержания изотопов углерода ¹³ C в продуктах детонации	53
2.3. Обсуждение результатов. Выводы	55

Глава 3. АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО ПРОЦЕССАМ ДЕТОНАЦИОННОГО И УДАРНО-ВОЛНОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВ 61

- 3.1. Численный анализ экспериментальных данных с изотопами углерода в составе молекул энергетического материала..... 62
- 3.1.1. Анализ экспериментальных результатов [*Анисичкин и др.*, 1988]...62
- 3.1.2. Анализ экспериментальных результатов [*Анисичкин и др.*, 1990]...68
- 3.1.3. Анализ экспериментальных результатов [*Козырев и др.*, 1992] 69
- 3.2. Результаты численного анализа экспериментальных данных 69
- 3.3. Обсуждение результатов. Выводы 76

Глава 4. ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ДЕТОНАЦИОННОГО И УДАРНО-ВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ 81

- 4.1. Последовательность стадий детонационного разложения органических энергетических материалов 81
- 4.2. Формирование электропроводящих углеродных структур во фронте детонации 90
- 4.3. Ударно-волновое разложение органических веществ 94
- 4.4. Обсуждение результатов. Выводы 101

Глава 5. МЕХАНИЗМ РОСТА ЧАСТИЦ АЛМАЗА ПРИ ВЗРЫВЕ ... 105

- 5.1. Процессы во фронте ударной волны в конденсированной среде 105
- 5.1.1. Ширина фронта ударной волны в конденсированной среде 106
- 5.1.2. Давление за фронтом инициирующей ударной волны 110
- 5.1.3. Температура за фронтом инициирующей ударной волны 112
- 5.2. Влияние давления и температуры на рост алмазных частиц во фронте детонационной волны 119
- 5.3. Твердофазная коалесценция частиц алмаза в продуктах взрыва 126
- 5.4. Компактирование алмазных нанопорошков 135
- 5.5. Термодинамическая устойчивость ультрадисперсной алмазной фазы . 142
- 5.6. Обсуждение результатов. Выводы 147

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	149
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ	153
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	156
СПИСОК ИЛЛЮСТРАЦИЙ	180
СПИСОК ТАБЛИЦ	188
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	189
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	194

ВВЕДЕНИЕ

Энергетические материалы (ЭМ) используются при ударно-волновой обработке материалов, для получения новых материалов, в научных целях при исследовании характеристик веществ при высоких давлениях и температурах, в целях обороны. Наиболее широкое применение нашли органические ЭМ. Органические ЭМ также являются исходным продуктом для синтеза разных форм нанюглерода, в том числе алмазной фазы. Поэтому в диссертации рассматриваются, в основном, органические ЭМ.

При детонации ЭМ происходит импульсное выделение энергии, вызванное последовательным изменением химического состава вещества от начального до конечных продуктов детонации. Последовательность стадий, простых реакций и процессов, из которых складывается явление детонации, в диссертации понимается как механизм детонации ЭМ. Кинетика более широкое понятие и включает развитие процесса во времени, его механизм и зависимость от условий протекания. В физике детонации под кинетикой в более узком смысле обычно принимается и изучается скорость образования продуктов взрыва и выделения энергии, так как в большинстве применений ЭМ именно эти характеристики являются определяющими. Но для построения химической кинетики детонационных процессов в широком смысле необходимо знание механизма детонационного разложения ЭМ.

Превращения ЭМ могут начинаться во фронте инициирующей ударной волны. До плоскости Чепмена-Жуге в ЭМ протекают основные химические реакции с выделением энергии. Дополнительные реакции с выделением тепла, влияющие на состав продуктов взрыва, могут протекать и в последующей волне разрежения. Отдельные реакции во фронте детонации протекают за доли наносекунд. Современные методы пока не позволяют непосредственно идентифицировать состав промежуточных продуктов так быстро протекающих процессов. Поэтому используются различные косвенные методы, в том числе расчетные.

Из методов изучения детонационных процессов, кинетики и механизма образования конечных продуктов взрыва, в том числе наноалмаза (НА), можно выделить ряд основных:

- Измерение различных параметров детонации и, затем, по определённым процедурам – восстановление хода химических и других процессов детонационного разложения ЭМ.
- Спектроскопический метод, который позволяет проследить состав реагирующей среды в процессе детонации.
- Анализ характеристик исходных ЭМ и продуктов детонации, в том числе с применением изотопных индикаторов.
- Сравнительно недавно появившаяся и успешно развиваемая методика диагностики детонационных процессов в импульсном синхротронном излучении, а также протонная радиография.
- Методы квантовой химии.

Как перечисленные, так и другие методы дают определённые сведения о ходе детонационных процессов разложения ЭМ.

Из наиболее результативных работ по вопросам процессов детонации органических ЭМ и по образованию разных форм нанокристаллического углерода, можно отметить работы следующих советских и российских авторов:

Алексенский А. Е., Алешаев А. Н., Аминов Ю. А., Баум Ф. А., Бацанов С. С., Верецагин А. Л., Воскобойников И. М., Вуль А. Я., Гилев С. Д., Гоголя М. Ф., Даниленко В. В., Долгобородов А. Ю., Долматов В. Ю., Дремин А. Н., Ершов А. П., Зельдович Я. Б., Кашкаров А. О., Клименко В. Ю., Козырев Н. В., Куперштох А. Л., Лин Э. Э., Лямкин А. И., Медведев Д. А., Митрофанов В. В., Пепекин В. И., Петров Е. А., Прууэл Э. Р., Рубцов И. А., Сакович Г. В., Смирнов Е. Б., Смовж Д. В., Ставер А. М., Тен К. А., Туттов В. М., Толочко Б. П., Уткин А. В., Якушев В. В.

И некоторых зарубежных Авторы:

Greiner N. R., Phillis D. S., Johnson J. D., Volk F., McGuire R., Ornellas D., Akst I., Tarver C. M., Forbes J. W., Urtiew P. A.

(Другие авторы, и не менее важные результаты, но относящиеся к более частным вопросам физики и химии детонации, отмечены в соответствующих разделах.)

Для исследования детонационных процессов использовались и используются самые разные методы, получены существенные результаты, но которые в кратком Введении достаточно полно рассмотреть, не упустив критически важные, затруднительно. Поэтому нижеследующее упоминание некоторых результатов заведомо не полное.

В работе [Липанов и др., 2004] и приведенных там ссылках рассматривается детальный механизм последовательного разложения октогена 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 начальных превращениях ЭМ, индуцированных ударной волной, например [Dreger et al., 2002; Powell et al., 2018], но пока не дает ответ о последовательности реакций, связанных с выделением свободного углерода в продукты взрыва,.

Теоретические расчеты инициирования, протекания детонационных реакций методами молекулярной динамики, из «первых принципов», например [Strachan et al. 2003; Strachan, Kober, 2005; Rom et al., 2013; Nguyen et al., 2015; Steele, 2023] используют достаточно простые, по сравнению с реальностью, модели объекта исследования, и не учитывают возможной существенной трансформации ЭМ непосредственно в ударной волне [Клименко, 1998; Ершов, 2013], не объясняют ход и особенности процессов образования свободного углерода при детонации ЭМ, установленные в наших и других исследователей экспериментах.

Одним из методов изучения хода химических реакций является применение изотопных индикаторов, «меченых» атомов, вводимых в состав

молекул реагирующих веществ. Метод «меченых» атомов не часто применяется в химии детонации, так как из-за существования критических размеров заряда ЭМ он требует значительных количеств вещества, содержащего изотопный атом [McGuire et al., 1979; Анисичкин и др., 1989]. Но прямые данные о процессе распада молекул ЭМ и диффузии в зоне детонации пока практически недостижимы для других методов.

В работах [Алешаев и др., 2001; Титов и др., 2005, 2007, 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.

Углерод образует широкий набор аллотропных форм нанougлерода в зависимости от условий синтеза [Смовж, 2022]. В этом ряду особое место занимают ударно-волновые и детонационные методы синтеза нанougлерода, в частности наноалмаза, из-за экстремальных условий их реализации. Краткий обзор состояния проблемы по вопросам образования алмазной фазы представлен, например в [Пенекин, 2010]. Процессы образования наноалмаза при детонации ЭМ рассмотрены и в обзоре [Liu et al., 2020], но, по мнению Автора, недостаточно объективно и с недостаточным цитированием российских работ. В обзоре [Handley, et al., 2018] проведен анализ как теоретических так и экспериментальны работ по проблемам детонации. (Библиография более ранних работ по проблемам детонации представлена, например, в [Dobratz, 1998].)

В работах [Tarver, 2007; Tarver, et al., 2018] (и, например, подобно в [Vitello et al., 2006]) предложен механизм детонации ЭМ к настоящему времени наиболее известный, обобщающий полученные в предыдущие годы результаты многих исследований, согласно которому разложение ЭМ проходит через образование ряда ионов, радикалов и соединений до продуктов детонации в виде CO_2 , H_2O , N_2 , ... и свободного углерода, как

конечного продукта превращений (как показано на приведенной Схеме 1). Однако такой механизм детонационного разложения ЭМ не подтверждается приводимыми в диссертации экспериментальными и расчетными данными.

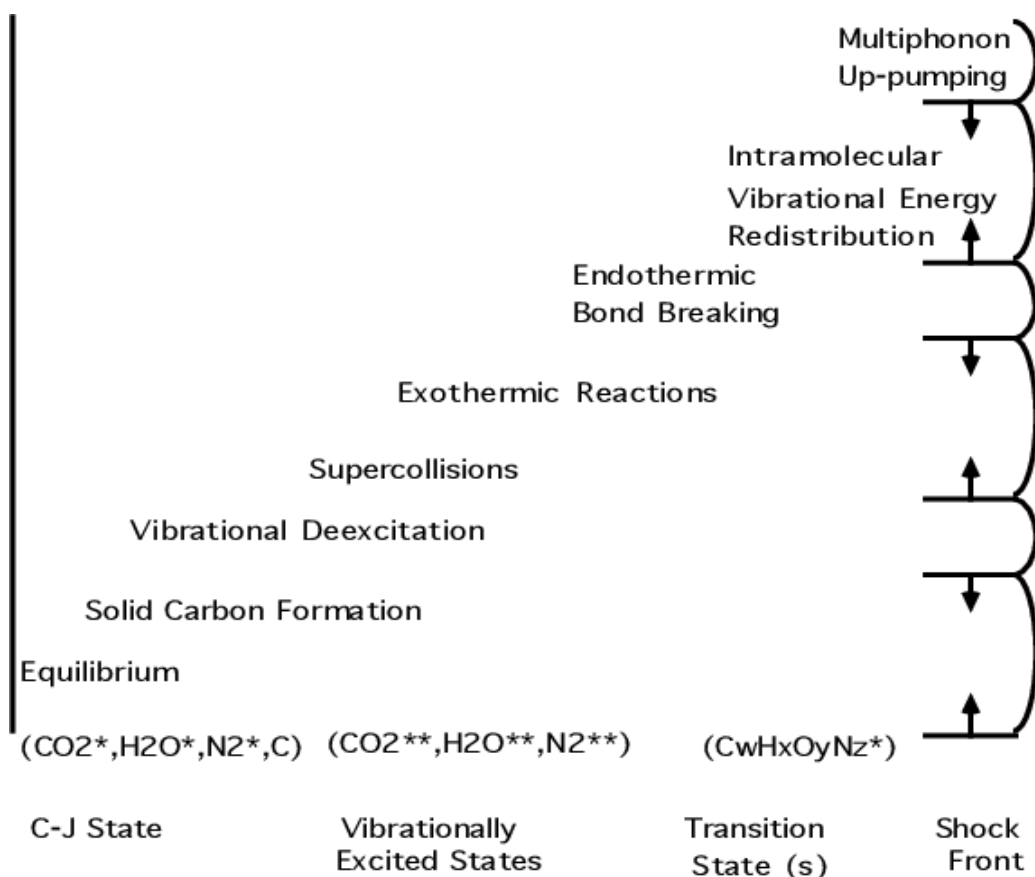


Схема 1. Последовательность стадий детонационного разложения органических ЭМ по (Tarver *et al.*, 2018).

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 очевидно это проявилось в задачах детонационного синтеза nanoалмаза из углерода входящего в состав молекул ЭМ и невзрывчатых органических веществ, что отмечается, например, и в [Долматов и др., 2020].

Актуальность работы

Задача достаточно эффективного производства nanoалмаза была решена рядом исследовательских коллективов опытным путем, в том числе в Институте гидродинамики СО АН СССР с участием **Автора**. По итогам

проведенных исследований в конце 80-х, начале 90-х было запущено масштабное производство наноалмаза в НПО «Алтай» и на других предприятиях. Но остались нерешенными некоторые научные задачи фундаментального характера. Не было однозначных объяснений, почему в одном процессе детонации образуются разные формы углерода? Почему близкие по детонационным характеристикам ЭМ дают существенно разное содержание целевого продукта в продуктах взрыва? Как целенаправленно повышать выход целевых продуктов? Это указывало на недостаточность существующих представлений о процессах, о механизме детонационного превращения ЭМ.

Поэтому 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;
- 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 наноалмаза.

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 непротиворечивая модель детонационного разложения ЭМ и модель роста алмазных частиц.

Степень разработанности темы исследования

Методы изучения хода химических превращений, в том числе детонационных, с использованием «меченых» атомов являются одними из наиболее точных и достоверных. Сочетание методов «меченых» атомов и методов, основанных на анализе состава продуктов взрыва, 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 поставленную в работе задачу.

Научная новизна представленных к защите результатов

- впервые с применением «меченых» атомов углерода получены экспериментальные данные о процессах и последовательности детонационного превращения органических ЭМ, в том числе с образованием наноалмаза;
- впервые предложена модель детонационного разложения ЭМ и ударно-волнового превращения инертных органических веществ, адекватная экспериментальным данным по составу углеродосодержащих продуктов взрыва.
- впервые обнаружен и обоснован механизм роста алмазных частиц во фронте детонации за счет объединения в твердом кристаллическом состоянии.

Теоретическая значимость работы

Полученные результаты являются значительным шагом в разработке и развитии теории превращений веществ и кинетики быстрых химических реакций при высоких давлениях и температурах, и при больших градиентах давлений и массовых скоростей в ударных волнах.

Практическая значимость работы

Полученные результаты повышают точность прогноза детонационных характеристик вновь синтезируемых ЭМ, смесей разных ЭМ при учете предложенного механизма детонации. Также знание характера и последовательности детонационного разложения ЭМ с целевыми добавками позволяет проектировать и оптимизировать составы применяемых ЭМ, технологии производства детонационных наноалмазов и других наноматериалов, что отражено в следующих работах:

Отчет ИГиЛ СО РАН: Разработка технологии получения алмазов динамическим методом. - 1989. - Деп. ВНИИЦ. - Инв. № 02.90.0 015341. (Отв. исп. *Анисичкин В. Ф.*)

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.**).

А. С. №1471479 от 1986 г. Способ получения алмаза.
(**Анисичкин В. Ф.**, *Титов В. М.*, *Сакович Г. В.*, *Урушкин В. П.*).

А. С. №93-012941/26-013161 от 1993 г. Способ получения алмаза.
(**Анисичкин В. Ф.**, *Долгушин Д. С.*, *Петров Е. А.*, *Комаров В. Ф.*, *Климов А. В.*, *Сакович Г. В.*).

Со времени обнаружения явления синтеза наноалмаза из углерода ЭМ исследования этого процесса, и в целом механизма детонации ЭМ интенсивно проводились и проводятся в нашей стране и за рубежом. Многие новые результаты по теме были получены **Автором** с коллегами параллельно и независимо от других коллективов. Установить приоритет в решении таких отдельных задач представляется затруднительным. Поэтому на защиту выносятся результаты, главным образом, по механизму детонационного разложения ЭМ и ударно-волновому разложению органических веществ, а также те, в которых вклад **Автора** был наиболее существенным.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из Введения, 5 Глав, Заключение, Списка публикаций **Автора** по теме работы, Списка использованной Литературы и Приложений. Объем работы: 194 страницы, 6 Таблиц, 43 Рисунка. Библиография включает 206 наименований. План дальнейшего изложения состоит в следующем.

Глава 1 содержит описания экспериментальных работ, постановок опытов и полученные результаты по образованию различных форм свободного углерода при детонационном разложении ЭМ и при ударно-волновом разложении органических веществ. Предварительно качественно и количественно рассматриваются возможные основные стадии, скорость и механизмы роста наночастиц алмаза.

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

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 конденсированным и газообразным продуктам взрыва. Для этого выводятся и решаются системы уравнений по балансу «меченых» и «немеченых» атомов углерода. Приведены результаты численного анализа экспериментальных данных.

Глава 4 посвящена построению и обоснованию модели детонационного и ударно-волнового разложения углеродосодержащих материалов, адекватной полученным опытным и расчетным данным, с выделением свободного углерода в алмазной фазе на начальной стадии процесса и неалмазных фаз углерода на последующих стадиях. Рассматривается дальнейшая эволюция углеродных частиц с образованием прочных конгломератов разных фаз углерода.

В **Главе 5** рассчитываются параметры состояния среды за фронтом инициирующей ударной волны в ЭМ, оцениваются скорость изменения параметров среды при ударном сжатии и их влияние на образование и рост алмазных частиц. Делается вывод о росте алмазных частиц, в основном, в твердом кристаллическом состоянии во фронте детонации. Рассматривается механизм объединения сформировавшихся алмазных частиц за счет коллективных эффектов в кристаллических решетках на конечной стадии роста. Приводится пример успешного применения «фононной» модели роста и объединения алмазных частиц в твердом состоянии в задаче компактирования наноалмаза.

В **Заключении** обобщаются основные результаты исследования и приводятся рекомендации по дальнейшей разработке темы.

Положения, выносимые на защиту:

- 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.
- Образование алмазной фазы углерода происходит на начальной стадии детонационного и ударно-волнового разложения органических веществ.
- Алмазные частицы во фронте детонации растут, в основном, за счет объединения в твердом кристаллическом состоянии.

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 International 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 International 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.

Результаты, вошедшие в диссертацию, опубликованы в работах:

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. *Казакова И. В., Анисичкин В. Ф., Гадияк Г. 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. - 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.

Часть работ выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 05-03-32412.

Автор признателен В. Ю. Коломийчуку за получение и обработку кривых распределения частиц наноалмаза по размерам. Академикам РАН 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, А. Л. Верещагину за полезные обсуждения.

Личный вклад Автора. Результаты, выносимые на защиту, получены лично **Автором** и опубликованы без соавторов. В совместных публикациях по теме **Автору** принадлежат основные идеи по постановке экспериментов, руководство (в качестве Ответственного исполнителя) и непосредственное участие в проведении экспериментов, анализ экспериментальных данных.

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).

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 наноалмаза в синхротронном рентгеновском излучении [Алешаев и др. 2001; Титов и др., 2007, 2011; Ten et al., 2015; Аминов и др., 2015].

Полученные в синхротронном излучении результаты, как их интерпретировали авторы, согласовывались с классической моделью [Tarver et al., 2007, 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 нереальным 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 [Bagge-Hansen et al., 2015, 2019; Gustavsen, R. et al., 2017; Willey et al., 2017; 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., 2007, 2011; Ten et al., 2015].

После работ [Bagge-Hansen et al., 2015, 2019; Huber et al., 2018; Firestone, et al., 2017] результаты российских исследователей были скорректированы, и признано образование углеродных частиц на более ранних стадиях детонационного разложения ЭМ [Рубцов, и др., 2022].

Глава 1

ОБРАЗОВАНИЕ СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ И УДАРНО-ВОЛНОВОМ РАЗЛОЖЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1.1. Образование свободного углерода, в том числе в алмазной фазе, при детонационном разложении энергетических материалов

Первые уникальные результаты по синтезу алмазной фазы из углерода ЭМ получены, как отмечается в [Даниленко, 2010], еще в 1963-1964 гг., но не опубликованы в открытой печати. Первое доступное сообщение появилось в работе [Сакович и др., 1983].

Наноалмазы (НА) нашли и находят все более широкое применение [Сакович и др., 1991; Вуль и др., 2009; Алексенский и др., 2018], поэтому представляет интерес механизм их образования. Предварительные гипотезы о физико-химической модели процесса образования алмаза в продуктах взрыва ЭМ были опубликованы в частности, в работах [Ставер и др., 1984; Губин и др., 1984; Van Thiel, Ree, 1986; Лямкин и др., 1983, 1988]. В 1988 г. появились первые данные о реализации этого метода зарубежными учеными [Greiner et al. 1988].

За прошедшие годы достигнут существенный прогресс в понимании процесса образования алмазной фазы при детонации ЭМ. Как у нас в стране, так и за рубежом выполнены и опубликованы результаты многочисленных исследований по теме НА. (См., например, библиографическое издание [Detonation Nanodiamonds and Related Materials. Bibliography Index. Scientific Editors: Vul' A., Dolmatov V., Shenderova O. - 2003. - St. Petersburg. Russia]; обзор [Liu Q. et al., 2020].)

Систематические исследования по синтезу НА, с участием **Автора**, были проведены и опубликованы в статье [Титов, Анисичкин, Мальков,

1989]. На начальном этапе это была наработка экспериментальных данных по влиянию состава ЭМ, массы, формы заряда ЭМ, внешних условий на эффективность получения углерода в алмазной фазе. Эти исследования привели к разработке технологии синтеза НА с высокой эффективностью: 6-7 % массы исходного ЭМ переходит в алмаз. (Отчет: «Разработка технологии получения алмазов динамическим методом». 1989. Деп. ВНИИЦ. Инв. № 02.90.0 015341).

Выводы, сделанные в приведенных ниже наших первых исследованиях, в дальнейшем, в основном, подтвердились. Поэтому исходный опубликованный материал [Титов В. М., Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю., 1989] и в других совместных публикациях и ссылки на Литературу далее приводятся с незначительными правками, в том числе и потому, что нет возможности согласовать изменения в трактовках результатов с Соавторами.

Понятие синтез НА включает несколько составляющих:

- построение физико-химической модели процесса;
- оптимизация состава и формы зарядов ЭМ;
- установление соответствия между массой ЭМ и объемом взрывной камеры, свойствами инертного газа, заполняющего взрывную камеру, для сохранения частиц НА;
- очистка твердых продуктов взрыва от углерода в неалмазных формах и других примесей;
- определение характеристик получаемых НА;
- другие технологические факторы.

Поэтому целью работ по синтезу НА было исследование основных закономерностей процесса синтеза, подбор соответствующих оптимальных термодинамических параметров, построение качественных моделей явлений, объясняющих синтез НА. Рассмотрение велось на примерах тринитротолуола

(ТНТ), гексогена (ГГ), октогеа (ОГ)- широко распространенных ЭМ и их смесей с невзрывчатыми углеродосодержащими веществами. При детонации ТНТ образуется значительное количество свободного углерода, поэтому ТНТ и его смеси с другими ЭМ в первую очередь исследовались на предмет осуществления синтеза НА.

1.1.1. Методика эксперимента

Опыты проводились во взрывной камере объемом около 2 м³, заполненной инертным по отношению к свободному углероду газом. Заряд ЭМ размещался в центре камеры. Инициирование производилось с торца заряда шашкой из флегматизированного гексогена весом 10 г. После каждого опыта образовавшиеся конденсированные продукты взрыва собирались и исследовались. Помимо алмазных и неалмазных форм углерода в продуктах взрыва находились и другие примеси, в частности, отколовшиеся от стенок камеры металлические микрочастицы. Поэтому для выделения НА использовались хлорная, азотная и другие кислоты. Правильность выделения алмаза проверялась химическим и рентгеноструктурным анализом. Разброс определения массы синтезированного алмаза $M_{\text{НА}}$ не превышал 5 % для зарядов ЭМ одного типа.

1.1.2. Результаты экспериментов

Впервые образцы НА исследованы в [Ставер и др., 1984]. В наших экспериментах образцы для электронной микроскопии готовились по стандартным процедурам. На Рисунке 1.1 приведена фотография наноалмазных частиц, полученных при детонации сплава равных частей тротила и гексогена (ТГ) 50/50. Порошок НА состоит из частиц округлой формы от 2 до 20 нм в диаметре. Видны области, включающие только относительно мелкие или крупные частицы. Исследование образцов НА показывает наличие прочных плотных конгломератов частиц размером до нескольких микрон.

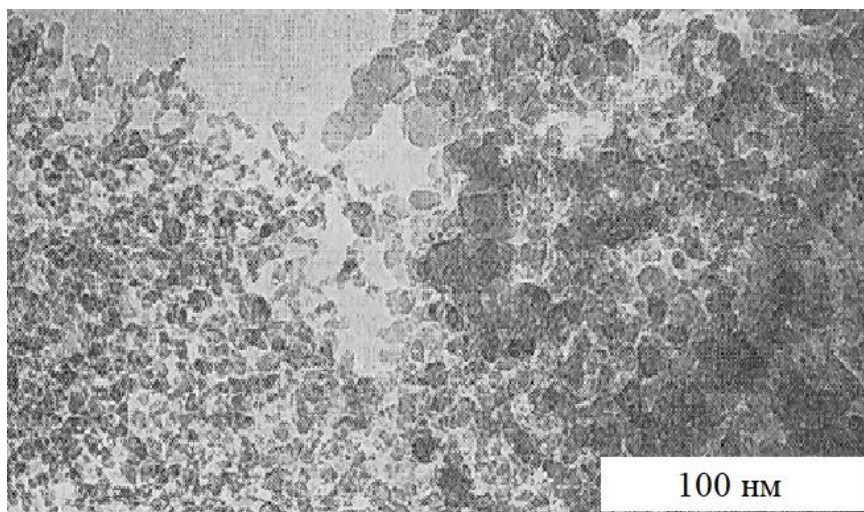


Рисунок 1.1. Порошок nano алмаза [Титов, Анисичкин, Мальков, 1989].

Кривые распределения частиц НА по размерам для разных типов зарядов из ТГ 50/50, представленные на Рисунке 1.2, получены методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Численная обработка данных позволяет также определить средний размер частиц $d_{\text{ср}}$.

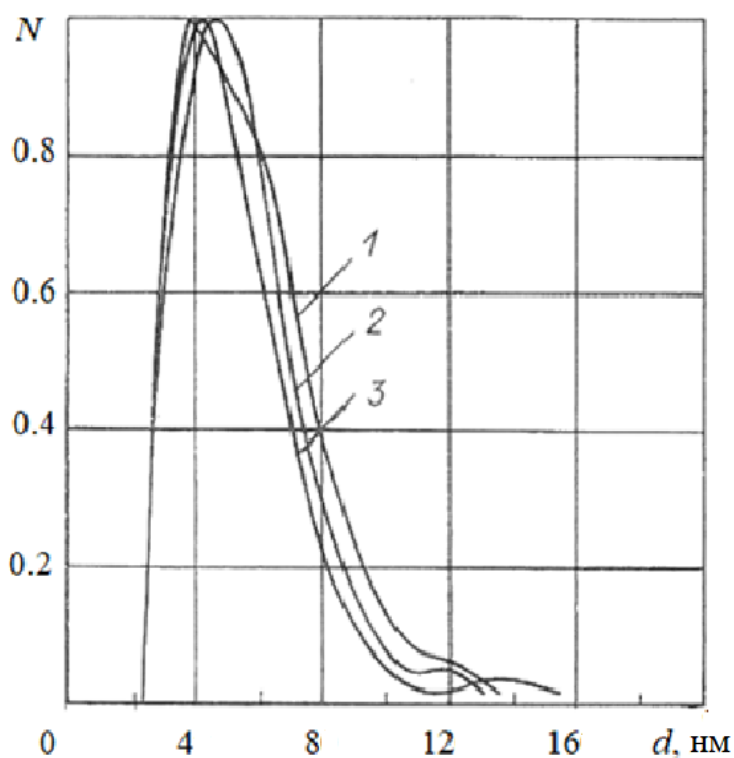


Рисунок 1.2. Распределение числа частиц НА по размерам при взрыве зарядов из ТГ 50/50. **1** – шар, $r = 62$ мм, инициирование на поверхности, $d_{\text{ср}} = 5.7$ нм; **2** – цилиндр, $r = 13$ мм, инициирование с торца, $d_{\text{ср}} = 5.5$ нм; **3** – шар, $r = 43$ мм, инициирование из центра, $d_{\text{ср}} = 5.5$ нм.

Распределения по размерам, приведенные на Рисунке 1.2, в пределах точности измерений, не существенно отличаются, что говорит о слабой зависимости процессов образования алмазных частиц от геометрии и конструкции зарядов ЭМ.

Результаты экспериментов со смесевыми ЭМ тротил – гексоген и тротил - октоген приведены в Таблице 1.1. Цилиндрические заряды были диаметром 38 мм, высотой 150 мм. В Таблице 1.1 указаны массы зарядов ЭМ ($M_{ЭМ}$), массы полученного в опыте конденсированного углерода КУ ($M_{КУ}$) и массы выделенного наноалмаза ($M_{НА}$), отношения $m_1 = M_{НА}/M_{КУ}$, $m_2 = M_{НА}/M_{ЭМ}$, $m_3 = M_{КУ}/M_{ЭМ}$ (в %), а также $d_{ср}$.

Данные Таблицы 1.1 демонстрируют достаточно высокую эффективность такого метода получения НА.

Таблица 1.1. Результаты экспериментов с чистым тротилом, со сплавами тротил - гексоген, тротил – октоген.

Состав ЭМ	Масса, г			m_1	m_2	m_3	$d_{ср}$, нм
	ЭМ	КУ	НА				
Тротил	280	50.8	8.0	15.7	2.8	18.1	4.9
Тротил/Гексоген							
90/10	288	42.4	11.9	28.0	4.1	14.7	
70/30	310	38.4	25.7	66.9	8.3	12.4	5.5
60/40	312	29.4	21.3	72.7	6.8	9.4	
50/50	320	29.4	23.0	78.4	7.2	9.2	5.5
40/60	320	25.3	20.4	80.7	6.4	7.9	
30/70	310	21.7	16.9	78.0	5.45	7.0	6.0
Тротил/Октоген							
70/30	298	37.3	24.5	65.7	8.2	12.5	
30/70	315	20.2	11.8	58.4	3.75	6.4	

Примечание. Возможные ошибки измерений массы исходных ЭМ, и конденсированных форм углерода не превышают нескольких процентов. $d_{ср}$ – средний размер частиц НА – результат округления величин.

Максимальный абсолютный выход свободного углерода получен для зарядов из тротила (ТНТ), так как в тротиле наиболее отрицательный кислородный баланс. Максимальное относительное содержание алмазной фазы в углероде m_1 получено при 40-50% масс. содержании ТНТ, а максимальный выход НА по отношению к массе ЭМ в целом m_2 имеет место при 70% масс. ТНТ. Затем он уменьшается с уменьшением количества ТНТ. Для гексогена (ГГ) $m_2 < 1 \%$.

1.1.3. Определение времени и параметров синтеза наноалмаза

Давления и температуры для тротила в плоскости Чепмена – Жуге обычно принимаются следующими: $p_{ч-ж} = 18 \div 19$ ГПа, $T_{ч-ж} \cong 3.5 \times 10^3$ К (например, [Даниленко, 2010]). Эти параметры соответствуют области стабильности алмазной фазы на $(p - T)$ - диаграмме углерода, например [Губин и др., 1984; Башарин и др., 2010; Sekine, 1992; Bagge-Hansen, 2015]. Но из Таблицы 1.1 видно, что тротил без добавок дает минимальное количество НА по отношению к конденсированному углероду m_1 , и ЭМ в целом (m_2). Применение более мощных смесей ЭМ, имеющих более высокие значения $p_{ч-ж}$ и $T_{ч-ж}$, приводит к возрастанию доли углерода, перешедшего в алмазную фазу.

Аналогичные результаты получены при осуществлении в объеме ТНТ пересжатой детонации (Рисунок 1.3). Слой более мощного ЭМ окружает цилиндр из ТНТ. При детонации такого составного заряда возникает маховский детонационный диск с более высокими параметрами. Так скачок давления за ним существенно выше, чем в тротиле при нормальном режиме.

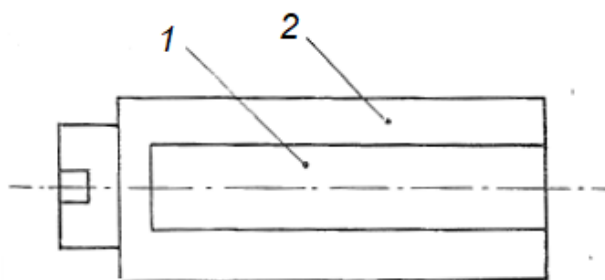


Рисунок 1.3. Составной заряд из ТНТ (1) и сплава октоген – тротил 70/30 (2).

Эксперименты показали при таком режиме содержание алмаза около 70-80 % (m_1) в свободном углероде, выделившемся из ТНТ. При этом ТНТ образует свободного углерода около 16-18 % от своей массы, что согласуется с результатами Таблицы 1.1 (для ТНТ $m_3 = 18.1\%$). Массы углерода и НА из бокового слоя сплава октоген–тротил определялись в отдельных опытах с инертными заполнителями центральной части заряда.

Полученные результаты позволяют предположить, что процесс синтеза НА определяется зоной основных химических реакций, так как смена режимов детонационного превращения влияет, прежде всего, на параметры в переднем фронте детонационной волны.

Механизм конденсации углерода при детонации, на проведенном этапе исследований, был изучен лишь частично. Прямые экспериментальные данные по его кинетике также практически отсутствовали. Одной из первых по этой тематике была работа [Ставер и др., 1984] по измерению электропроводности фронта детонации. Она выполнена непосредственно после обнаружения образования НА в продуктах взрыва и в ней предпринята попытка связать параметры детонационного процесса с возможными фазовыми переходами в углероде. Метод измерения электропроводности применялся и для оценки полноты перехода графита в алмаз при ударно-волновом сжатии [Жугин и др., 1987]. Но этот метод не дает однозначных результатов в нашем случае - как из-за более сложной структуры среды, так и ее переменного состава, изменения доли тротила.

Оценки относительных изменений скорости электропроводности дают больше информации. В работе [Ставер и др., 1984] получены величины времени τ_e , за которое электропроводность во фронте детонации уменьшится в e раз (Рисунок 1.4). При этом электропроводность продуктов детонации за плоскостью Чепмена-Жуге сопоставляется с содержанием тротила в смеси тротил-гексоген. Предполагалось, что увеличение доли алмазной фазы будет снижать электропроводность.

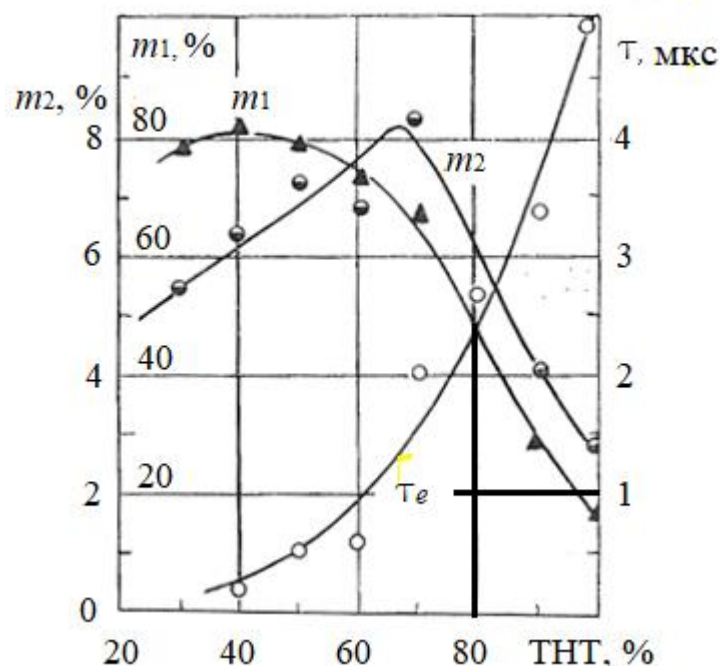


Рисунок 1.4. Содержание алмазной фазы и время спада электропроводности за фронтом в зависимости от содержания тротила в сплаве тротил – гексоген [Ставер и др., 1984]

Разрешение по времени составляет около 0.1 мкс и достаточно для оценок. Появление существенного количества алмазной фазы в свободном углероде (кривая m_1) согласуется с падением величины τ_e . В [Ставер и др., 1984] предполагалась причинная связь этих фактов, так как замена неалмазного углерода на алмазную фазу в продуктах детонации должна менять и характер проводимости. Время τ_e для максимума выхода НА порядка нескольких десятых микросекунды (см. Рисунок 1.4), что сопоставимо с длительностью основных химических реакции («химпика») в детонационной волне для смесей тротил-гексоен [Шведов, 1987]. Такое предположение коррелирует с предположением об образовании НА во фронте детонационной волны за время химической реакции.

Гипотеза о синтезе НА преимущественно в «химпике» подтверждается и при сравнении распределений частиц НА в зависимости от размеров зарядов ЭМ. Как считается, структура установившейся детонационной волны

состоит из зоны «химпика» длительностью τ_e ($A-B$) и, продолжающийся за состоянием Чепмена-Жуге, зоны разгрузки, спад давления - волну Тейлора ($B-C$) (Рисунок 1.5).

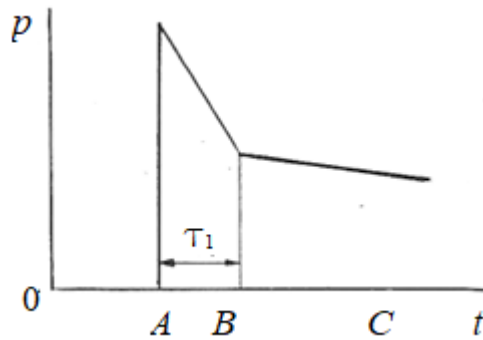


Рисунок 1.5. Структура стационарной детонационной волны.

Зона разгрузки ($B-C$ на Рисунке 1.5) определяется размером заряда ЭМ, а также и геометрией заряда. Исследование распределений частиц НА по размерам для зарядов различных форм и размеров (см. Рисунок 1.2) показывает близость кривых распределений и средних размеров частиц, что возможно тогда, когда синтез НА проходит в основном в зоне химической реакции, структура которой для установившейся детонационной волны неизменна для одного состава ЭМ. (Применялись заряды ЭМ массой от 100 г до 12.5 кг.)

Таким образом, приведенные оценки времени образования алмазной фазы приводят к выводу: частицы НА появляются непосредственно во фронте детонационной волны за время $\tau < \tau_1$. Это определяет и величину давления при синтезе. Данные Таблицы 1.1 для ТНТ показывают, что алмаз образуется и при $p_{ч.-ж.}$ (ТНТ) = 18-19 ГПа, $T \cong 3.5 \times 10^3$ К, но неэффективно ($m_1 = 15.7$ %). Для смесей, близких к ТГ 50/50, где свободный углерод переходит, в основном, в алмазную фазу (Таблица 1.1), $p \geq 25 - 30$ ГПа.

После обнаружения факта образования и сохранения алмазной фазы в детонационной волне появились работы, в которых ряд особенностей, наблюдавшихся и ранее при детонации конденсированных ЭМ, объясняются

возможностью возникновения алмазной фазы углерода (например, [Першин, Цаплин. 1991]). Здесь целесообразно отметить роль частиц НА как своеобразной «алмазной метки», связанной с начальной стадией детонационного превращения.

Сказанное относится к образованию отдельных частиц НА. Образование конгломератов разной формы размером до одного микрометра может продолжаться и в волне разгрузки путем коагуляции возникших алмазных частиц.

Интересно отметить, что при достижении размера частиц $d \cong 5$ нм за $\tau < 0.5 \times 10^{-6}$ с средняя скорость увеличения размера частицы должна составлять около 5 мм/с, что на три порядка выше скорости роста кристалла алмаза в статических условиях (0.11 - 0.15 мм/мин [Новиков, 1987]).

1.1.4. О смешении продуктов детонации в зоне химической реакции

Выше был сделан вывод, что НА образуется в зоне химической реакции детонационной волны, поэтому ответ на вопрос о степени смешения продуктов частичного разложения компонентов смесевых ЭМ важен для понимания процесса зарождения и роста алмазных частиц. В частности - насколько существенно объединение зародышей алмазной фазы (или неалмазного углерода), возникших при разложении соседних объемов различных компонентов ЭМ, например смесей тротил - гексоген? (В большинстве опытов частицы гексогена со средним размером около 50 мкм находились в смеси с литым тротилом.)

Механизм образования кластеров конденсированного углерода при детонации изучался, например, в работе [Shaw, Johnson, 1987], но без учета фактора времени. В [Shaw, Johnson, 1987] определялись диффузионные ограничения при образовании кластеров для учета в расчетных моделях детонационных процессов.

При оценке толщины диффузионного слоя воспользуемся соотношением:

$$\delta \sim \sqrt{2D\tau}, \quad (1.1)$$

где D - коэффициент диффузии; $\tau = \tau_1$ - длительность химической реакции.

В процессах диффузии участвуют как отдельные атомы и молекулы, так и сформировавшиеся частицы. Поэтому за начальный размер диффундирующих частиц примем величину порядка нескольких атомных размеров - 1 нм. Согласно соотношению Эйнштейна:

$$D = kT/3\pi\eta d, \quad (1.2)$$

где k — постоянная Больцмана; η — вязкость среды; d — размер частицы.

Далее, из статистической теории необратимых процессов [Айзеншиц, 1963]:

$$\eta = 5/4 (\pi mkT)^{1/2} \times 1/J,$$

где J -средневзвешенное значение дифференциального сечения столкновения.

Примем, что все заполняющие среду частицы (атомы, молекулы, кластеры) имеют форму шаров, средним диаметром d , тогда:

$$\eta = \frac{5}{16} \frac{(\pi mkT)^{1/2}}{\pi d^2}. \quad (1.3)$$

Из (1.1), (1.2), (1.3) и полагая $d \cong 1$ нм, $T \cong 3 \times 10^3$ К, $\tau_1 \cong 0.5$ мкс, получим $\delta \sim 0.6$ мкм. Полученная величина на два порядка меньше размера зерна ЭМ (гексогена). Эта величина существенно не изменится при изменении величины d в несколько раз. (Полученная оценка вполне согласуется с найденной экспериментально методами «меченых» атомов величиной δ для смеси ТНТ/ $^{15}\text{NH}_4$ $^{15}\text{NO}_3$ (80/20) [McGuire et al., 1979, 1981]).

Следовательно, относительно малая толщина эффективного диффузионного слоя, по сравнению с обычным размером зерна смесового ЭМ, позволяет предположить, что при детонации сплава тротил — гексоген

происходит лишь частичное диффузионное перемешивание за время основных химических реакций τ_1 . Поэтому следует учитывать, что образование частиц конденсированного углерода (алмазной и неалмазной фазы) при разложении молекул крупнозернистых смесей, например тротила и октогена, идет без значительного диффузионного массообмена (если конвективное перемешивание не существенно).

Приведенные в Таблице 1.1 данные по выходу конденсированных фаз углерода (алмазной и неалмазной форм) в зависимости от состава ЭМ, (m_3), можно с хорошей точностью описать линейной зависимостью, допустив, что тротил дает около 17 % своей массы в виде конденсированного углерода, гексоген и октоген - 2.5 %:

$$m_3 = 0.17a + 0.025(1-a), \quad (1.4)$$

где a - доля ТНТ в ЭМ. Прямая линия, в соотношении (1.4), показана на Рисунке 1.6. Видно хорошее соответствие расчета и эксперимента. Эти данные согласуются и с результатами ряда работ по конечному составу продуктов детонации тротила в гексогена в отдельности, например [Физика взрыва, 1975].

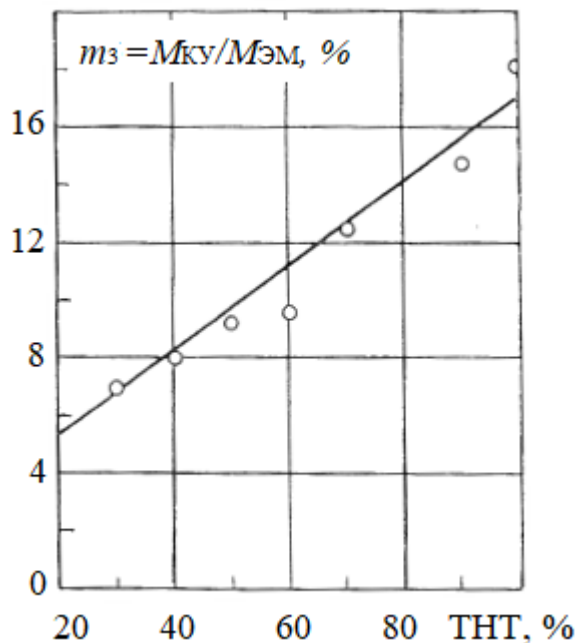


Рисунок 1.6. Выход конденсированных фаз углерода в зависимости от содержания тротила в сплаве тротил – октоген.

Следовательно, смесевые ЭМ типа сплава тротил – гексоген (октоген) в зоне химической реакции являются неоднородными структурами с различными параметрами в микрообъемах компонентов, размер таких микрообъемов $\sim 50-100$ мкм, а время распространения возмущений по «ячейке» $\tau_0 \sim 10-20$ нс. Релаксация параметров в объеме ЭМ в целом будет определяться этим характерным временем τ_0 .

Неоднородностью ЭМ и относительно малой величиной диффузионного слоя можно объяснить слабое влияние изменения доли ТНТ в сплаве типа ТНТ/ГГ на ширину зоны химической реакции [Шведов, 1987]. При этом увеличение количества гексогена приводит к повышению давления и ускорению разложения тротила, но в итоге эта компонента является ограничивающим фактором для скорости химической реакции. Следует отметить, что модели с разными температурами различных компонентов ЭМ в зоне химической реакции исследовались в [Бордзиловский и др., 1983] для анализа переходных процессов при ударном инициировании смесевых ЭМ.

Выход алмазной фазы при детонационном разложении гексогена незначителен ($m_2 < 1\%$). Выше показано, что оправдывается предположение о незначительном смешении продуктов детонации в зоне химической реакции. Поэтому алмазная фаза при детонации смеси тротил - гексоген образуется, в основном, из углерода, входящего в молекулы тротила. Детонационное разложение гексогена обеспечивает, прежде всего, повышение давления в зоне химических реакций.

1.1.5. Кинетика зарождения и роста частиц алмаза

В работах [Губин и др., 1984; Van Thiel, et al., 1988] параметры детонации в плоскости Чепмепа-Жуге сопоставляются с равновесной фазовой диаграммой углерода. Если эти величины описывают состояние выше линии равновесия графит - алмаз, то предполагается, что свободный углерод будет конденсироваться в алмазной фазе. Вместе с тем, очевидно,

что для адекватного объяснения появления частиц НА в детонационной волне необходимо учитывать кинетику их зарождения и роста. Ряд особенностей механизма синтеза НА может быть связан и с высокой дисперсностью получаемой фазы. Свойства наночастиц с размерами в десятки ангстрем могут существенно отличаться от свойств макротел, модели которых часто используются при рассмотрении фазовых диаграмм и фазовых превращений [Петров, 1986].

Поэтому подходы, основанные на анализе равновесных состояний, не могут объяснить, например, экспериментальную зависимость m_1 от мощности и состава заряда ЭМ, но сохраняющийся при этом практически неизменным средний размер частиц НА (см. Таблицу. 1.1). Последний факт иллюстрируется Рисунком 1.7.

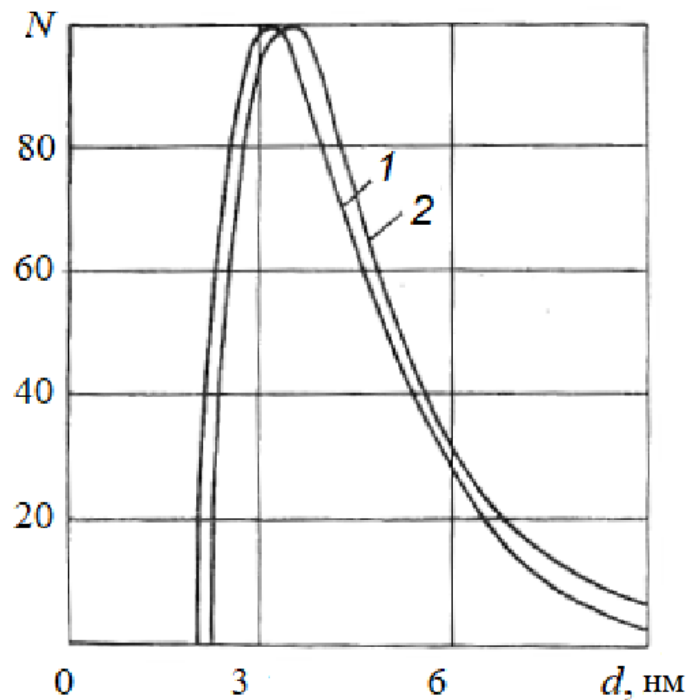


Рисунок 1.7. Распределение частиц НА по размерам для идентичных зарядов из ТНТ (1) и ТГ 50/50 (2).

Качественное объяснение указанных особенностей можно дать на основе теории образования зародышей новой фазы [Фольмер, 1986; Ландау, Лифшиц, 1984]. Выражение для критического размера зародыша новой фазы дается уравнением Томсона:

$$r_c = 2\Omega\alpha/\Delta\mu, \quad (1.5)$$

где Ω — удельный объем атома углерода; α — поверхностное натяжение; $\Delta\mu$ — изменение химического потенциала при образовании зародыша.

Алмазная фаза - устойчивая фаза углерода при высоком давлении, поэтому с увеличением давления и температуры величина r_c будет уменьшаться, а число зародышей возрастать, согласно теории флуктуаций [Ландау, Лифшиц, 1984]. Поэтому, при нормальной детонации ТНТ критический размер зародыша выше, а число их меньше, чем при детонации смеси ТГ 50/50, что приводит к снижению скорости роста массы алмазной фазы в первом случае по сравнению со вторым. Этим качественно объясняется тот факт, что при незначительном отличии кривых распределения (см. Рисунок 1.7) и средних размеров частиц НА для ТНТ и ТГ 50/50 выход алмазной фазы при разложении ТНТ почти в 5 раз меньше (см. Таблицу 1.1).

Дальнейший рост образовавшегося зародыша определяется конкретными условиями задачи. Существуют два крайних механизма роста малых частиц: за счет присоединения одиночных атомов и групп атомов, и путем коалесценции (слияния) уже имеющихся кластеров [Ostwald, 1897; Петров, 1986]. Для второго из них в работе [Grandvist, Burhman, 1976], где изучалось распределение наночастиц металлов по размерам, используется простая статистическая модель, в которой принимается, что частицы ведут себя подобно жидким каплям (жидкокапельная коалесценция). В результате получена зависимость, определяющая логарифмически нормальное распределение частиц по размерам:

$$f(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\ln\sigma} \exp\left[-\frac{(\ln x - \ln \bar{x})^2}{2\ln^2\sigma}\right],$$

где \bar{x} — средневзвешенный диаметр; σ — стандартное отклонение;

$$\ln \bar{x} = \sum_i n_i \ln x_i (\sum_i n_i)^{-1}; \quad \ln \sigma = [\sum_i n_i (\ln x_i - \ln \bar{x})^2 (\sum_i n_i)^{-1}]^{1/2}.$$

Это распределение характеризуется крутым фронтом для малых частиц и длинным спадом в сторону частиц больших размеров.

Но, если частицы растут за счет диффузии и последующего присоединения отдельных атомов, то распределение имеет пологий передний фронт для малых частиц и крутой задний фронт (например, [Лифшиц, Питаевский, 1979]). Таким образом, вид кривой распределения позволяет судить о ведущем механизме роста частиц [Петров, 1986].

Полученный логарифмически нормальный вид кривых распределения, позволяет сделать вывод, что быстрый рост частиц НА во фронте детонации происходит в основном путем объединения алмазных частиц, но не за счет присоединения отдельных атомов углерода. (Аналогичный результат получен и в [Ястребов, Иванов-Омский, 2008].) Кроме термодинамических условий, на синтез НА могут оказывать влияние специфические особенности ударно-волнового сжатия с большим градиентом величин, способствующие разрыву и перестроению химических связей в молекуле. Зародыши алмазной фазы из нескольких атомов углерода могут возникнуть при этом непосредственно за фронтом инициирующей ударной волны, когда основные химические реакции практически не начались. Тогда определяющее влияние будут иметь особенности строения молекул исходного углеродсодержащего вещества.

По мнению авторов работы [Якушев и др., 1979], деструкция молекул ароматических веществ при ударном нагружении начинается с термически стойкого бензольного кольца по связи С - С, а не по связи С - Н, как при обычном термическом пиролизе. Этот вывод обосновывается особенностями строения соединений ароматического ряда, близостью порога инициирования жидкого тротила с величиной давления при первом изломе на ударной адиабате бензола и начале распада нитробензола [Якушев и др., 1979].

Сравнение энергии ударной волны с суммарной энергией связей в молекуле ТНТ показывает, что ее недостаточно для полного разрыва всех связей. Поэтому можно предположить возникновение зародышей алмазной фазы из групп атомов углерода бензольного кольца непосредственно за фронтом ударной волны.

Одним из основных результатов проведенных исследований является вывод о завершении, в основном, процесса синтеза НА в зоне химической реакции. Имеющиеся сегодня экспериментальные данные согласуются с этим утверждением. Это определяет и время синтеза НА для исследуемых ЭМ: 0.5 мкс. Такие малые времена ставят под сомнение прямое использование равновесной диаграммы фазового состояния углерода (p - T - диаграмма) для прогнозирования результатов синтеза НА. Пример с детонацией чистого ТНТ подтверждает эти сомнения и говорит о необходимости привлечения кинетических закономерностей.

На начальном этапе в работе не обсуждался вопрос о возможной конденсации освобождающегося углерода в жидкой фазе в силу его слабой изученности, хотя он имеет большое значение для понимания механизма роста алмазных частиц. Не рассматривался масштабный фактор [Выскубенко и др., 1992], как и не сопоставлялась изэнтропа разгрузки продуктов взрыва на стационарной p - T - диаграмме углерода. Помимо необходимости учета кинетики процесса, здесь добавляется и фактор высокой дисперсности растущих частиц алмаза. Эта тема, связанная и с задачей сохранения НА, потребовала отдельного исследования.

В работе на примере тротила и его сплавов с гексогеном и октогеном исследованы основные закономерности, определяющие синтез наноалмаза в детонационной волне. Для более полного понимания процесса детонационного синтеза алмаза большое значение имеет применение новых, прямых методов исследования. Одним из них является метод «меченых» атомов, который впервые (судя по Литературе) применялся для исследования процессов детонации в [McGuire et al., 1979, 1981].

1.2. Образование свободного углерода, в том числе в алмазной фазе, при ударном сжатии органических веществ

Статические и импульсные методы создания высоких давлений и температур нашли широкое применение в синтезе алмаза из других форм углерода [Wentorf, 1965; Ададуров и др., 1980]. Алмаз получен и в процессе пиролиза органических соединений при высоких давлениях в статических условиях [Wentorf, 1965].

Предположения об образовании алмаза при ударном сжатии графита появились после измерения его ударных адиабат при разных начальных плотностях [Трунин, под ред., 2006]. Предположения об образовании плотных фаз углерода, графита или алмаза, при ударном сжатии органических веществ, появились также после измерения их ударных адиабат. В случае сероуглерода CS_2 в [Анисичкин, 1980] расчетными методами получено, что в ударной волне происходит разложение на свободную серу и свободный углерод с плотностью при нормальных условиях 2.2 г/см^3 , что близко к плотности графита. В случае бензола также возможно разложение на свободный углерод и метан, как наиболее устойчивый при высоких давлениях и температурах углеводород [Воскобойников, 1986; Badziag P., et al., 1990; Воскобойников, Воскобойникова, 2001].

На Рисунке 1.8 наиболее показательный пример - ударная адиабата бензола (C_6H_6) в сравнении с ударной адиабатой графита. В случае графита скачкообразное увеличение плотности, очевидно, вызвано переходом графита в более плотный алмаз. Но в продуктах взрыва органических веществ алмазной фазы углерода практически не было, поэтому вопрос об образовании алмазной фазы в таких постановках в то время оставался открытым. (Позднее алмаз был получен при ударном сжатии смесей углеродосодержащих веществ с металлами [Donnet et al., 2000]).

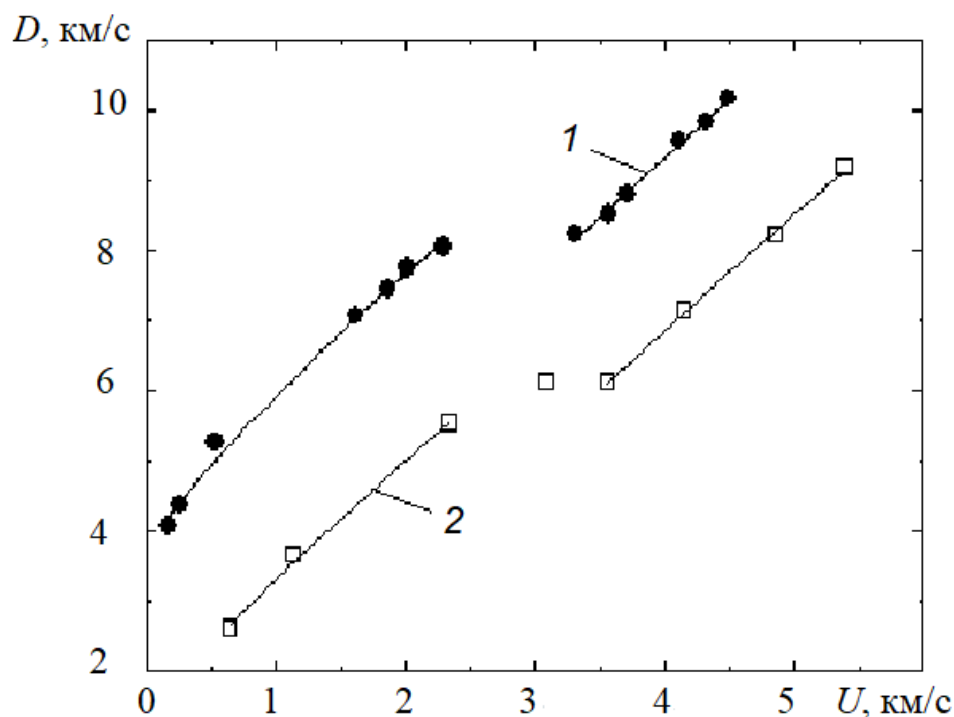


Рисунок. 1.8. Ударные адиабаты графита (●) и бензола (□) [Трунин, 2006]. D – скорость ударной волны. U – массовая скорость. **1** – углерод; **2** – бензол.

Невзрывчатые органические добавки к ЭМ, выбор которых значительно шире выбора ЭМ, позволили более полно исследовать влияние состава исходного материала, структурных и других факторов на процесс синтеза НА. В частности, ряд выводов, сделанных выше, подтвердился последующими экспериментами с невзрывчатыми добавками, которые также дали заметный выход НА.

Далее изложены результаты по синтезу алмазной фазы при ударно-волновом нагружении органических веществ в оригинальной постановке, что является логичным развитием метода синтеза алмаза из органических ЭМ, о чем сообщалось в работе [Физика горения и взрыва (редакционная статья). - 1987. - Т. 23. - № 5. - С. 3].

1.2.1. Методика эксперимента

В отличие от обычно применявшихся схем ударно-волнового нагружения, когда испытуемые органические жидкости находились отдельно от ЭМ, с целью создания необходимых условий для синтеза и сохранения

алмаза органические вещества вводились в качестве добавок в смеси с насыпным ЭМ (Рисунок 1.9). Так в опытах обеспечивалась сохранность образовавшейся алмазной фазы, как и в синтезе из ЭМ. После расширения и охлаждения продуктов взрыва конденсированная фаза также подвергалась химическому и рентгеноструктурному анализу.

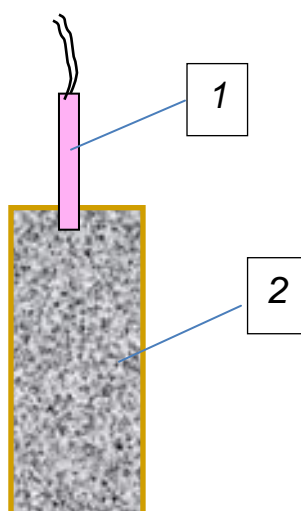


Рисунок 1.9. Схема опыта с органическим наполнителем в насыпной октоген.
1 – детонатор, 2 – октоген с наполнителем.

В ряде экспериментов, для повышения давления и температуры, смеси исследуемых веществ и ЭМ обжимались детонацией оболочки из более мощного ЭМ (как на Рисунке 1.3). Такие схемы опытов позволяли поддерживать давление в исследуемых веществах в диапазоне от 40 до 20 ГПа в течение времени порядка 10^{-6} с. и температуры порядка $(3 - 4) \times 10^3$ К [Kato Et al., 1985; Воскобойников, 1986; Анисичкин, 1988]. Величина давления измерялась в модельных экспериментах с помощью манганиновых датчиков. Исследовался целый ряд органических веществ: ацетон, бензин, этанол, метанол, глицерин, бензол, парафин, гексан, циклогексан, уксусная кислота, сахар и другие.

При анализе полученных продуктов взрыва из общего количества вычитались вклады оболочки и ЭМ, входящего в состав смеси, и других составляющих взрывного устройства. Для определения этих добавочных компонент были поставлены контрольные эксперименты с не дающим алмаза

наполнителем зарядов ЭМ. Такой метод определения выхода алмазной фазы из вещества-наполнителя не учитывает ряд возможных эффектов, вызванных, например, частичным растворением ЭМ в добавке, но позволяет достаточно просто и наглядно сравнивать эксперименты друг с другом.

1.2.2. Результаты экспериментов

Некоторые из результатов, полученные указанным выше способом, приведены в Таблице 1.2.

Таблица 1.2. Относительный выход алмазной фазы (НА) для различных органических веществ.

Вещество	$C_{\text{НА}}/C_{\Sigma}$	
	I	II
Бензол (C_6H_6)	0.55	0.85
Ацетон (C_6H_6O)	0.58	0.80
Парафин ($C_{14}H_{30}$)	0.09	0.44
Гексан (C_6H_{14})	0.16	—
Этанол (C_2H_6O)	0.34	0.80
Пентанол ($C_5H_{12}O_2$)	0.19	—
Циклогексанон ($C_6H_{10}O$)	0.38	—
Уксусная кислота ($C_2H_4O_2$)	0.54	—
Аллиловый спирт (C_3H_6O)	0.55	—
Глицерин ($C_3H_8O_3$)	0.35	—

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

Основной вывод из поставленных экспериментов: образование алмазной фазы есть общая закономерность для всех органических веществ, в процессе разрушения молекулярной структуры которых, при достаточно интенсивном ударно-волновом нагружении, обеспечивается выход свободного углерода.

Однако при близком суммарном выходе конденсированных форм углерода, который, в основном, определяется балансом углерода и кислорода, участвующих в превращениях, содержание алмазной фазы в продуктах взрыва существенно различается у разных веществ и, очевидно, зависит от индивидуальных характеристик исследованных химических соединений. При малом времени существования высоких давлений и температур, необходимых для образования алмазной фазы, особенности элементного состава и молекулярной структуры веществ проявляются в способности к выделению свободного углерода на более ранних стадиях разложения веществ и его концентрации. Сказанное иллюстрируется данными Таблицы 1.2, столбец I.

Увеличение амплитуды нагружения взрывчатых смесей, которое достигается в зарядах с оболочкой из более мощного ЭМ (Таблица 1.2, столбец II), приводит к тому, что содержание алмазной фазы в конденсированном углероде в продуктах взрыва возрастает. Это говорит о том, что при большей интенсивности ударной волны происходит более полный переход выделяющегося из молекул ЭМ углерода в алмазную фазу и выход алмаза становится менее зависимым от исходной структуры и элементного состава ЭМ и органических добавок в ЭМ.

Как отмечено выше, ход кривой распределения малых частиц по размерам зависит от механизма их роста [*Лифшиц, Путаевский, 1979; Петров, 1986*]. Проведенное в работе исследование распределений частиц наноалмаза по размерам при синтезе как непосредственно из ЭМ, так и из ЭМ с органическими добавками показало, что форма распределений практически не зависит от размеров зарядов при изменении их по крайней мере на порядок. Это говорит о том, что процесс синтеза практически завершается в зоне химической реакции детонационной волны.

На Рисунке 1.10 приведены кривые распределения частиц НА по размерам для разных взрывчатых смесей, полученные методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Характерный логарифмически-нормальный

вид этих распределений, как в случаях однокомпонентных ЭМ, так и для смесевых составов, и с органическими добавками в ЭМ свидетельствует о том, что во всех случаях рост частиц происходит, в основном, путем коагуляции алмазных кластеров, зародившихся в результате разложения исходных веществ. Однако результаты исследований также показывают, что в случае смесей средний размер получаемых частиц и положение максимума кривой распределения могут зависеть от вида наполнителя (Рисунок 1.10).

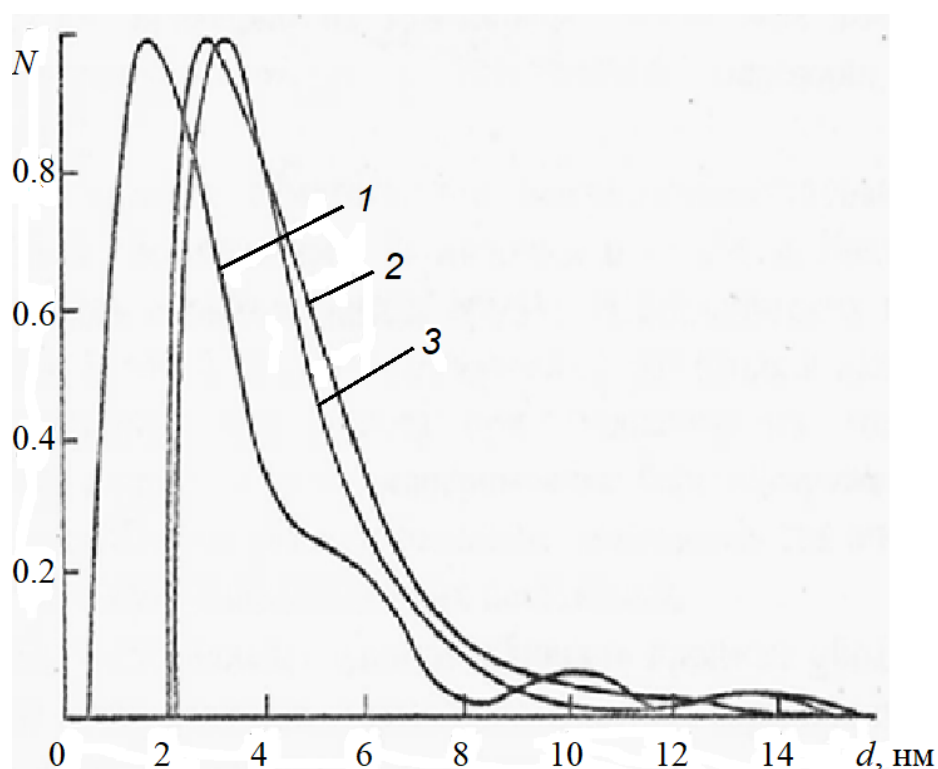


Рисунок 1.10. Распределение по размерам частиц НА, образующихся при детонации разных зарядов: 1 – смесь ЭМ и глицерина; 2 – смесь ЭМ и бензола; 3 – ЭМ без добавок.

При достижении размеров частиц ~ 5 нм за времена порядка 0.5×10^{-6} с, что показано выше и для детонационных процессов в чистых ЭМ, средняя скорость увеличения размера частицы ~ 5 мм/с, то есть также примерно на три порядка выше, чем скорость роста кристаллов алмаза в статических условиях.

Следует отметить, что органические высокомолекулярные соединения были первыми материалами, на которых еще в 1982 г. в Институте гидродинамики СО АН СССР предпринимались попытки синтеза алмаза из

органических веществ в динамической постановке. Основываясь на представлениях, развитых в данной работе, при реализованных тогда схемах ударного сжатия такие постановки неперспективны для синтеза алмаза. Но именно в этих экспериментах был обнаружен выход алмазной фазы из углерода ЭМ. **Автор** признателен участникам тех опытов А. И. Лямкину, Е. А. Петрову за обсуждение условий их постановки.

1.3. Обсуждение результатов. Выводы

Полученные экспериментальные и расчетные результаты устанавливают общность процессов образования НА при высоких давлениях и температурах, характерных для детонационных и ударно-волновых процессов.

Полученные результаты по выходу свободного углерода в динамических процессах и содержанию в углероде алмазной фазы вполне согласуются с данными других авторов, например [*Козырев и др.*, 1992; *Даниленко*, 2010], и поэтому могут быть использованы в дальнейшем анализе механизма детонационного разложения органических ЭМ.

На основании проведенных экспериментов и количественных оценок можно сделать следующие предварительные выводы:

1. Образование алмазной фазы углерода при детонационном разложении ЭМ происходит в зоне основных химических реакций до плоскости Чепмена-Жуге;
2. Эффективность образования алмазной фазы углерода при детонации ЭМ и при ударно-волновом разложении органических веществ зависит от химического состава исходных материалов и от параметров нагружения.

Но эти наши предварительные результаты не объясняли, почему в одном процессе детонации образуются разные формы углерода? Почему

близкие по детонационным характеристикам ЭМ дают существенно разное содержание алмазной фазы в конденсированных продуктах взрыва? Как целенаправленно повышать выход целевых продуктов – алмазной или других форм углерода? Это указывало на недостаточность существующих представлений о процессах детонационного превращения ЭМ и на необходимость дальнейших исследований.

Глава 2

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕТОНАЦИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ «МЕЧЕНЫХ» АТОМОВ

Образование дисперсной алмазной фазы (НА) при детонации конденсированных ЭМ привлекает внимание многих исследователей. НА, как предполагается выше, могут быть своеобразной меткой времени образования фазы высокого давления, то есть зоны химической реакции в детонационной волне [Титов, Анисичкин и др., 1989]. Сочетание ее с изотопной меткой, вводимой в состав ЭМ, дает возможность по-новому и более детально подойти к исследованию процесса детонации.

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

В [McGuire et al., 1979] возможности метода изотопных индикаторов использованы для исследования двух предельных случаев. Посредством массспектрометрического анализа продуктов детонации амматола - порошкообразной смеси тринитротолуола (ТНТ) с аммиачной селитрой ($^{15}\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$) в пропорции 80/20 - получено, что продукты частичного разложения ТНТ и селитры практически не вступают в реакцию друг с другом, то есть существует сильное диффузионное ограничение (ширина зоны перемешивания, по приведенным оценкам, не более 0.6 мкм). (Следует отметить, что способность к детонационному разложению у компонент смеси

существенно различна: ТНТ - достаточно мощный ЭМ, а аммиачная селитра детонирует только в больших объемах.)

Другая работа [McGuire *et al.*, 1979] посвящена изучению продуктов детонации мощного гомогенного ЭМ - бис-тринитроэтиладипата, с линейной структурой молекулы (скорость детонации около 7.2 км/с). Для анализа процесса разложения в молекулы встраивались атомы ^{13}C и ^{18}O . После опыта сравнивались изотопные отношения в ЭМ и в продуктах детонации. Из приближенного равенства значений был сделан вывод о практически полном разрушении связей в процессе детонации и последующей рекомбинации молекул случайным образом. Но о механизме и последовательности химических реакций детонационного разложения ЭМ выводов сделано не было.

2.1. Постановка экспериментов с изотопами углерода ^{13}C в составе молекул энергетического материала

В практике наибольший интерес представляют гетерогенные смесевые ЭМ, но не порошкообразные, а монолитные в макромасштабе заряда. Чаще это литые заряды состава типа тротил (ТНТ) - гексоген (ТГ) или ТНТ - октоген (ОГ), представляющие собой застывший ТНТ с нерастворенными в нем частицами гексогена или октогена. Именно такие составы обычно применяются для синтеза НА [Лямкин *и др.*, 1988; Титов, Анисичкин *и др.*, 1989]. К этому же типу относятся и прессованные заряды ЭМ, полученные из порошкообразной смеси разных компонент, иногда с добавлением связки - пластификатора. В этих случаях обе компоненты - достаточно мощные ЭМ.

В [Анисичкин *и др.*, 1988] авторы впервые провели эксперимент с введением изотопа ^{13}C в такой гетерогенный ЭМ. (Эта работа состоялась благодаря поддержке В. А. Коптюга.)

2.1.1. Методика эксперимента

Для экспериментов, результаты которых опубликованы впервые в [Анисичкин и др., 1988] и в [Анисичкин и др., 1990], был приготовлен тротил с ^{13}C - «мечеными» атомами углерода. При этом в метильную группу (H_3C) большей части молекул ТНТ ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_6$) был введен изотоп углерода ^{13}C , что в итоге последующего анализа результатов позволяло выяснить, насколько равноправны в реакциях детонационного разложения атомы углерода метильной группы и бензольного кольца молекул тротила (Рисунок 2.1). В первом опыте тротил с «мечеными» атомами углерода был в смеси с гексогеном со средним размером частиц около 50 мкм [Анисичкин и др., 1988] (опыт №1). Во втором опыте в смеси с октогеном, размер частиц около 120 мкм [Анисичкин и др., 1990] (опыт №2). Это позволило дополнительно изучить процессы диффузии и перемешивания, и химического взаимодействия компонентов ЭМ разной дисперсности в процессе детонационных реакций.

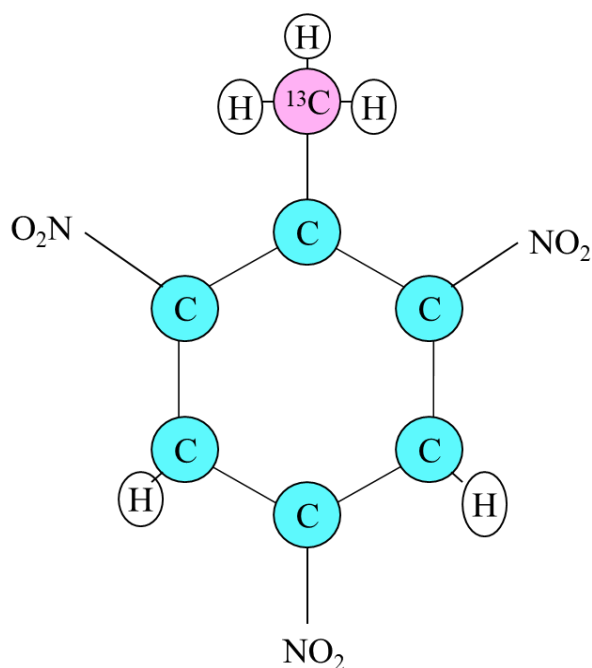


Рисунок 2.1. Структура связей в молекуле тротила ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_6$) и место расположения изотопа углерода ^{13}C в молекуле.

2.1.2. Характеристики исходных энергетических материалов

Измерениями методами масс-спектрометрии было получено, что в исходном тротиле (ТНТ) только 58 % метильных групп молекул содержали тяжелый изотоп ^{13}C , остальные 42 % – изотоп ^{12}C . Бензольное кольцо молекул ТНТ изотопом ^{13}C не обогащалось и поэтому имело природное содержание атомов ^{13}C – около 1.1 %.

Характеристики зарядов и дальнейший анализ в ряде случаев удобнее и нагляднее привести в числах атомов углерода, так как массы изотопов углерода различаются. Следовательно, в каждой ста молекулах тротила 58 атомов изотопа ^{13}C находилось в метильных группах, а 6.6 атома ^{13}C в бензольном кольце. Всего 64.6 атомов «тяжелого» изотопа. Так как 100 молекул тротила содержат 700 атомов углерода, то из них 635.4 – атомы ^{12}C . В результате получено отношение числа «меченых» и «немеченых» атомов углерода в тротиле: $64.6/635.4 \approx 0.102$ (далее $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ обозначается как изотопное отношение). При этом содержание изотопа углерода ^{13}C измерялось в продуктах сгорания ТНТ и подбиралось его содержание в метильной группе молекул ТНТ такое, чтобы согласовать с полученным опытным значением $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \approx 0.102$. Подобным образом, с учетом естественного содержания «тяжелого» изотопа ^{13}C , получены изотопные отношения и в других компонентах зарядов.

Смеси ЭМ готовились методом литья (опыт № 1) и прессования (опыт № 2).

Состав зарядов №1 и №2: ТНТ – 40 % масс., ГГ (ОГ) – 60 % масс.

Масса ЭМ заряда № 1 – 35.33 г, промежуточный заряд ЭМ (бустер) – 4.43 г (гексоген и ~ 5 % связующего, близкого по составу к парафину).

Масса ЭМ заряда № 2 – 31.14 г, бустер – 9.67 г на основе октогена. (Таблица 2.1).

Заряды были цилиндрической формы с отношением длины к диаметру $\sim 3:1$. Инициирование производилось электродетонатором, содержащим ~ 0.8 г гексогена.

Таблица 2.1. 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 работе [Козырев и др., 1990, 1991] радиоактивный изотоп ^{14}C находился в бензольном кольце молекул тротила или в молекулах гексогена. В работе [Козырев и др., 2005] «меченый» изотопом ^{14}C гексоген смешивался с графитом.)

2.1.3. Экспериментальная установка

В опыте № 1 взрывная камера объёмом около 2 м^3 перед подрывом продувалась гелием, без предварительного откачивания, содержала остатки газообразных продуктов детонации предыдущих аналогичных по химическому составу зарядов, но не содержащих «меченые» атомы углерода. Поэтому в этом эксперименте определялся состав газов в камере до подрыва и учитывался в дальнейшем анализе. Заряд подрывался в водяной оболочке. Такие условия взрыва позволяли сохранить конденсированные продукты взрыва и их алмазную компоненту.

В опыте № 2 камера объёмом 0.17 м^3 заполнялась гелием после откачивания. Заряд подрывался в ледяной оболочке.

Схема экспериментальной установки для проведения опыта № 1 с «мечеными» атомами углерода приведена на Рисунке 2.2.

После подрыва в атмосфере гелия газообразные продукты взрыва в опыте № 1 разделялись последовательной конденсацией при температурах жидкого азота и жидкого гелия (при $T = 4\text{K}$, чтобы уловить все газообразные продукты взрыва, вплоть до водорода), собирались в герметичные емкости и методами масс-спектрометрии определялся их химический состав и содержание изотопа ^{13}C (Рисунок 2.2).

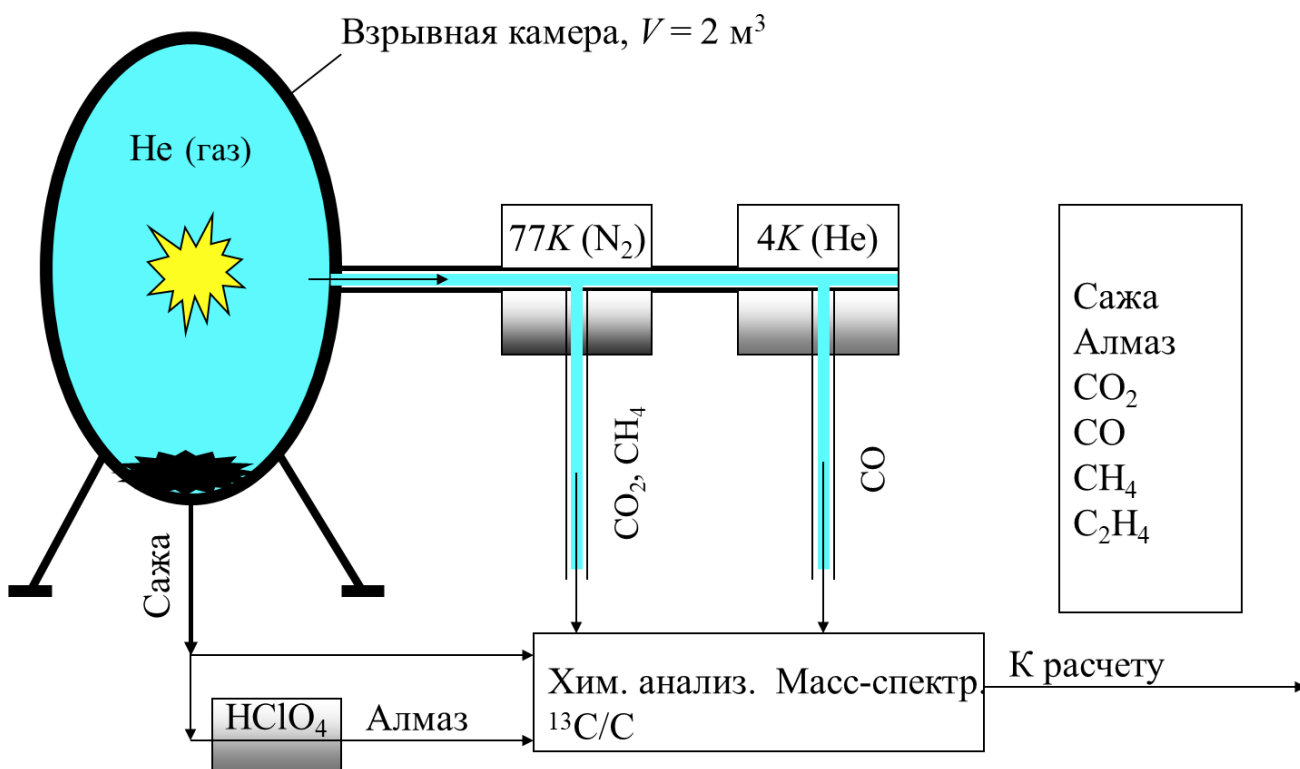


Рисунок 2.2. Схема экспериментальной установки для проведения опыта с «мечеными» атомами углерода.

Затем анализировался изотопный состав конденсированных продуктов детонации – свободного углерода в целом и его алмазной фазы. При этом алмазная фаза углерода из образовавшегося свободного конденсированного углерода выделялась окислением неалмазных форм углерода в сильных кислотах и идентифицировалась методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. (Неалмазные фазы углерода, как отдельные упорядоченные и неупорядоченные фазы, нами не определялись, поэтому ниже для них используется также и общий термин «аморфный» углерод.)

2.2. Результаты измерений содержания изотопов углерода ^{13}C в продуктах детонации

Достаточно полные качественные и количественные анализы химического и фазового состава продуктов детонации, измерения распределений по ним атомов углерода ^{13}C были сделаны в опыте №1 для заряда содержащего 40 % масс. тротила ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_6$) и 60 % масс. гексогена ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$).

Данные измерений изотопных отношений в газообразных продуктах детонации в опыте № 1 корректировались с учетом остаточных, до подрыва, не содержащих введенные «меченые» атомы углерода газов в камере. Измеренные изотопные отношения 0.044 и 0.048 были соответственно увеличены до 0.054 и 0.059, для CO и CO_2 . Величина такой коррекции подтверждается балансом «меченых» и «немеченых» атомов углерода следующим образом. Как видно из Таблицы 2.2, изотопное отношение в заряде ЭМ с бустером и детонатором около 0.057. В свободном конденсированном углероде оказалось практически такое же, около 0.058. Следовательно, в газообразных продуктах детонации изотопное отношение в среднем должны быть, как и получено выше, около 0.057. (Основные газообразные продукты детонации CO и CO_2 . Других углеродосодержащих газов, как показали наши измерения, почти на два порядка меньше.)

Изотопные отношения в конденсированных продуктах взрыва и в целом вклад изотопов углерода ^{13}C и ^{12}C в продукты взрыва зависят от того, какое количество углеродных атомов находилось в составе исходных ЭМ до детонации. Детальный анализ распределений «меченых» атомов невозможен без этих данных. Массы изотопов ^{12}C и ^{13}C различаются. Поэтому в Таблице 2.2 и далее приведено распределение числа атомов углерода по компонентам зарядов ЭМ и по продуктам взрыва (N_{C}), если условно принять их общее число в заряде ЭМ с бустером и детонатором за 100, и определить изотопные отношения как отношение числа атомов ^{13}C к числу атомов ^{12}C , как $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

В Таблице 2.2 приведены экспериментальные данные из опытов №1 и №2 для зарядов ЭМ с близкими параметрами и элементным составом, но с разными средними размерами частиц ЭМ (гексоген, средний размер частиц d около 50 мкм; октоген, средний размер частиц d около 120 мкм).

Таблица 2.2. Распределение атомов углерода и изотопные отношения в компонентах зарядов ЭМ и продуктах взрыва зарядов с бустером и детонатором.

Компоненты заряда	N_C , опыт №1	$^{13}C/^{12}C$, $d \approx 50$ мкм	$^{13}C/^{12}C$, $d \approx 120$ мкм
Заряд с бустером и детонатором	100	0.058	0.053
Тротил	54.01	0.102	0.102
Метильная группа тротила (H ₃ C)	7.72	1.38	1.38
Гексоген (октоген)	35.61	0.012	0.012
Смесь тротила и гексогена (октогена)	89.62	0.064	-
Свободный углерод	-	-	0.064
Алмазная фаза	30.55	0.058	0.063
Неалмазные фазы	20.43	0.073	0.087
CO ₂	10.12	0.03	0.044
CO	38.33	0.059	0.039
C ₂ H ₄	24.34	0.054	0.052
CH ₄	4.53	0.073	—
	2.25	0.051	—

Примечания. Возможные ошибки измерений изотопных отношений в исходных ЭМ, конденсированных и газообразных продуктах взрыва $2 \div 3$ %, в C₂H₄ и CH₄ до 10 %.

Природное содержание изотопа ^{13}C в углероде, в том числе в тротиле и гексогене, составляет 1.1%, поэтому в приведенные в Таблице 2.2 значения входит не только искусственно введенный в тротил изотоп ^{13}C .

2.3. Обсуждение результатов. Выводы

В работе [Викторов, Губин, 2005] предложена, в частности, термодинамическая модель, объясняющая выход конденсированных фаз углерода при детонации безводородных ЭМ. Однако, как будет получено далее, водород оказывает существенное влияние на процессы выделения и образование разных фаз свободного углерода, и поэтому анализ хода реакций детонационного разложения водородсодержащих ЭМ представлял ранее более сложную задачу.

Диффузионное и конвективное смешение компонентов ЭМ на атомно-молекулярном уровне в течение детонационного разложения будем обозначать термином “перемешивание”. Перемешивание и взаимозависимое реагирование компонентов происходит при детонации и тем более существенно, чем больше поверхность раздела компонентов, то есть в случае мелкозернистых ЭМ. Максимально такое перемешивание для растворов одного ЭМ в другом.

1. Наиболее простой случай для рассмотрения, когда при детонационном разложении «меченые» и «немеченые» атомы углерода метильной группы тротила равновероятно с атомами углерода бензольного кольца участвуют в протекающих реакциях, то есть происходит полное перемешивание «меченых» и «немеченых» углеродных атомов молекул ТНТ. Но при этом нет существенного химического взаимодействия компонентов ЭМ до образования продуктов взрыва, что возможно для особо крупнозернистых ЭМ. Реагируя независимо, тротил выделяет около 18% массы в виде свободного углерода, гексоген существенно меньше – не более 2% [Козырев и др., 1992], поэтому изотопные отношения в алмазной и неалмазных фазах должны быть близки и лишь несколько меньше, чем изотопные отношения в ТНТ. Из Таблицы 2.2 следует, что это не так.

2. Если, как и в первом случае, при детонации происходит равновероятное перемешивание «меченых» и «немеченых» атомов углерода

молекул ТНТ, но, в отличие от первого случая, полное смешение компонентов ЭМ на атомно-молекулярном уровне до химических реакций и образования конечных продуктов взрыва. В этом случае распределение «меченых» атомов по всем продуктам детонации должно быть близким – изотопные отношения быть около 0.057, как в заряде ЭМ в целом. Из Таблицы 2.2 видно, что это не так, содержания «меченых» атомов в продуктах взрыва существенно отличаются, тогда как ошибки измерений, как показала проверка, не превышают нескольких процентов.

Промежуточный случай, это частично взаимозависимое разложение тротила и гексогена, когда перемешивание компонентов ЭМ и химические реакции идут параллельно. С увеличением доли перемешавшихся и взаимозависимо прореагировавших составляющих заряда ЭМ, изотопное отношение в алмазной и неалмазных фазах углерода должно уменьшаться с максимального (почти как в ТНТ - 0.102) до минимального – около 0.057. Изотопное отношение при таком случае во всех продуктах взрыва не должно быть меньше 0.057. Но в неалмазных фазах углерода оно оказалось существенно меньше – 0.03 и 0.044, в опытах № 1 и № 2 соответственно. (Предполагаемый результат перемешивания не противоречит данным Таблицы 2.2 - в случае более мелких частиц ЭМ и большей доли перемешавшихся на молекулярном уровне и взаимозависимо реагировавших составляющих заряда ЭМ, изотопное отношение меньше, как в алмазной, так и в неалмазных фазах углерода.)

Следовательно, рассмотренные выше отдельно протекающие процессы или протекающие параллельно процессы с относительно равномерным перемешиванием и химическим реагированием с образованием продуктов взрыва не могут объяснить полученные экспериментальные результаты.

3. Иной вариант - постадийное протекание детонационных процессов, когда алмазная или неалмазная фазы углерода образуются до или после существенного перемешивания составляющих ЭМ на атомно-

молекулярном уровне. Предположим, что, как и в рассмотренных случаях, при детонационном разложении происходит перемешивание «меченых» и «немеченых» углеродных атомов молекул ТНТ. Но при этом алмазная фаза углерода образуется до перемешивания компонентов ЭМ, а неалмазные формы – после перемешивания реагирующих продуктов. Пусть, например, молекула ТНТ разрушается в УВ с выделением метана. Оставшийся углерод молекул входит в алмазную фазу (метан и алмаз с высоким содержанием «метки», как в ТНТ), а углерод из метана выделяется в неалмазной фазе после окисления водорода на более поздней стадии, что можно объяснить тем, что параметры среды изменились [Tolochko et al., 2007]. Также может разлагаться и гексоген (ГГ), но поскольку в нем больше содержание водорода, на атом углерода, то из него образуется больше метана и, затем, неалмазной фазы, и меньше алмазной фазы, чем из ТНТ.

Последующее перемешивание реагирующих компонентов усредняет концентрации углерода и кислорода, что позволяет углероду гексогена без «метки» значительно сохраниться и снизить содержание «меченых» атомов в алмазной, но более существенно, в неалмазной фазе, которой при этом из гексогена образуется больше. Так как степень перемешивания зависит от исходных размеров частиц компонентов ЭМ, то содержание атомов ^{13}C должно быть больше в свободном углероде продуктов детонации крупнозернистых ЭМ, что и видно из Таблицы 2.2. Промежуточное содержание атомов ^{13}C в CO_2 и CO может объясняться окислением углерода ТНТ и ГГ в близкой пропорции (после выравнивания концентрации кислорода по объему реагирующего ЭМ). Высокое содержание ^{13}C в этилене (C_2H_4), близкое к содержанию в алмазной фазе, может объясняться распадом мелких неустойчивых алмазных частиц с атомами водорода на поверхности или при взаимодействии метильных радикалов тротила с другими углеродосодержащими частицами. Поэтому, таким последовательным механизмом разложения тротила и гексогена можно, частично, объяснить приведенные в Таблице 2.2 результаты.

4. Допустим, что в отличие от рассмотренных вариантов, при детонационном разложении сохраняются структурные особенности молекул ТНТ. Например, метильные группы тротила, как менее прочно связанные с атомами углерода бензольного кольца молекул, отделяясь, образуют, в основном, метан (CH_4), присоединяя дополнительный атома водорода, связывая, тем самым, находящийся в них изотоп ^{13}C . Оставшийся углерод образует обедненную изотопом ^{13}C неалмазную фазу.

Молекула метана (CH_4) относительно устойчива при высоких давлениях и температурах [Badzing, 1990]. Если такое свойство метана сохраняется и в детонационных процессах, то водород метана может окисляться на более поздних стадиях детонации, образуя углерод в алмазной фазе, если параметры среды соответствуют устойчивости алмазной фазы более чем на начальных стадиях. В этом случае алмазная фаза будет обогащена атомами ^{13}C в зависимости от степени перемешивания компонентов смесевых ЭМ в процессе детонации, так как выход углерода из отдельного компонента зависит от равномерности распределения кислорода по реагирующей смеси.

Таким образом, полученные экспериментальные данные (Таблица 2.2) можно качественно объяснить разложением ТНТ с выделением свободного углерода на начальной стадии и частичным смешением компонентов ЭМ. При этом разделение атомов углерода, входящих затем в алмазную или неалмазную фазы, также должно происходить на начальных стадиях разложения ТНТ. Но, при этом, механизм образования алмаза может быть разным. В одном случае (п.3) алмаз образуется на начальной стадии разложения ЭМ из углерода, не вошедшего в состав молекул метана (но для всех атомов углерода молекул ТНТ с близкой вероятностью). В другом случае (п. 4) структурные особенности молекул ТНТ, его бензольное кольцо, метильные группы частично сохраняются, образуя метан, и алмазная фаза образуется преимущественно из обогащенного «мечеными» атомами метана после окисления водорода на поздних стадиях детонационного разложения.

Из сказанного можно предположить, что детонационное разложение ЭМ начинается в инициирующей ударной волне (УВ). При относительно малой мощности УВ разложения ЭМ не происходит или происходят не существенные частичные изменения структуры и химического состава. В случае мощной инициирующей УВ образуется, поддерживаемый энерговыведением, относительно стационарный детонационный фронт. При умеренных давлениях может образоваться двухволновая конфигурация и основные превращения веществ происходят во второй волне. При высоких давлениях УВ переход в более плотное состояние происходит в однократном тонком фронте УВ.

Для образования алмазоподобной структуры, как у адамантана ($C_{10}H_{16}$), достаточно углеродных атомов двух молекул тротила. Поэтому, уже такая частица может считаться зародышем алмазной фазы. Дальнейший рост алмазной частицы идёт присоединением к решётке дополнительных атомов или групп атомов углерода и объединением частиц. (При этом атомы другого сорта могут быть на связи с атомами углерода на поверхности, и у более крупных частиц алмаза [*Верещагин и др.*, 1989, 1990].) Следовательно, образование зародышей алмазной фазы не может задерживаться процессами диффузии и перемешивания в реагирующих продуктах, так как для образования плотной алмазной фазы достаточно перестроения углеродных связей соседних молекул, например ТНТ при детонации или бензола при ударном сжатии.

Из сравнения «сценариев» детонационного разложения сплавов ТНТ и ГГ и опытных данных можно сделать следующие качественные выводы:

1. Частичный разрыв и перегруппировка химических связей, и разделение углеродных атомов ЭМ, входящих затем в алмазную или неалмазные фазы углерода, происходит на начальной стадии детонационного разложения.

2. Имеет место частичное диффузионное и конвективное перемешивание на атомно-молекулярном уровне промежуточных продуктов

разложения ЭМ до окисления углерода компонентов ЭМ и, следовательно, химически взаимозависимое разложение молекул ТНТ и ГГ при детонации.

Качественно рассмотренных выше «сценариев» детонационного разложения ЭМ не достаточно для удовлетворительного, адекватного объяснения всех полученных экспериментальных данных. Однозначно трактуемые результаты по механизму разложения ЭМ на молекулярном уровне могут быть получены и подтверждены, очевидно, только при строгом численном анализе экспериментальных данных по изучению механизма детонационного разложения углеродосодержащих ЭМ, в том числе методами «меченых» атомов. Такому анализу посвящена следующая Глава 3.

Глава 3

АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО ПРОЦЕССАМ ДЕТОНАЦИОННОГО И УДАРНО-ВОЛНОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

В Главах 1 и 2 проведён качественный анализ экспериментальных результатов по образованию алмазной фазы из углерода ЭМ. Сделаны выводы об образовании алмазной фазы на ранних стадиях детонационного разложения ЭМ и о влиянии перемешивания компонентов смесевых мелкозернистых ЭМ на состав продуктов детонации. Экспериментальные данные с «мечеными» атомами в составе ЭМ предоставляют возможность более детального и точного численного анализа механизма детонации углеродосодержащих ЭМ.

Для анализа были выбраны результаты экспериментов, которые опубликованы в [*Анисичкин и др.*, 1988, 1990] и описаны выше, и для которых был синтезирован тротил, в метильную группу молекул которого вводился изотоп углерода ^{13}C , вместо ^{12}C .

(В работе [*Козырев и др.*, 1990, 1991] радиоактивный изотоп ^{14}C вводился в бензольное кольцо молекул ТНТ или в молекулы ГГ. В работе [*Козырев и др.*, 2005] гексоген с «мечеными» атомами смешивался с графитом. Результаты этих работ также учитывались в расчетах.)

После подрыва в конденсированных продуктах взрыва определялось содержание общего углерода и содержание в нём «меченых» атомов. Содержание нерадиоактивного изотопа ^{13}C определялось методом масс-спектрометрии, (изотопа ^{14}C – по удельной радиоактивности).

Экспериментальные постановки с изотопами ^{13}C и ^{14}C были существенно различны. Применялись основные и инициирующие заряды ЭМ разного состава, формы и массы, компоненты ЭМ различной дисперсности. Кроме того, подрывы зарядов производились в разных средах и во взрывных

камерах разного объёма. То есть от опыта к опыту менялись несколько параметров, которые могли влиять на ход реакций и на состав сохранившихся продуктов детонации, что необходимо учитывать при их совместном анализе. Поэтому не всегда можно использовать результаты одного эксперимента при дополнительном анализе другого эксперимента.

3.1. Численный анализ экспериментальных данных с изотопами углерода в составе молекул энергетического материала

Исходными для численного анализа данными были состав ЭМ, содержание «меченых» атомов углерода в компонентах ЭМ, содержание «меченых» атомов в алмазной и неалмазных фазах выделившегося свободного углерода, и в газообразных продуктах детонации.

Дополнительно, в ряде опытов определялся количественный и качественный состав продуктов взрыва. Но в расчётах использовались известные экспериментальные результаты для составов ЭМ без «метки», в частности [*Анисичкин и др.*, 1989; *Козырев, Голубева*, 1992], усреднённые для большого числа опытов и поэтому более надёжные.

Вклад продуктов взрыва детонатора и промежуточного заряда (бустера) определялся отдельно, вычитывался из общего количества продуктов взрыва на первом этапе расчётов и далее не учитывался.

3.1.1. Анализ экспериментальных результатов [*Анисичкин и др.*, 1988]

Достаточно полный набор данных в экспериментах с «мечеными» атомами углерода в близких постановках, поэтому сопоставимых и пригодных для совместного анализа, получен для состава тротил ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_6$) – 40% масс., гексоген ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$) – 60% масс. (ТГ 40/60) в работах [*Анисичкин и др.*, 1988, 1990] и [*Козырев и др.*, 1990, 1992]. Так как массы изотопов углерода ^{12}C и ^{13}C или ^{14}C , использованных в качестве «меток», отличаются, то расчёты проводить не в единицах массы, а в числах атомов. Поэтому далее анализ проводится в расчёте на 100 атомов углерода в составе исследуемых ЭМ (в тротиле и гексогене или октогене).

В эксперименте [*Анисичкин и др.*, 1988] (опыт №1) в составе ТГ 40/60 из каждых 100 атомов углерода 60.26 атома углерода находились в составе молекул ТНТ, 39.74 атома – в составе ГГ. В метильной группе молекул ТНТ 58% атомов – изотопы ^{13}C . В бензольном кольце тротила 1.1% атомов ^{13}C (природное содержание). Всего в ТНТ из 60.26 атомов углерода 5.56 атомов «меченые». Отсюда в ТНТ изотопное отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ равно 0.102. В гексогене из каждых 39.74 атомов углерода 0.44 атома изотопы ^{13}C (природное содержание). Изотопное отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в ГГ 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 детонации 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 опытным данным [*Титов, Анисичкин и др.*, 1989] и, например, [*Козырев, Голубева*, 1992], где для смесей Т/Г выход свободного конденсированного углерода приближается линейной зависимостью (в процентах от массы ЭМ):

$$m_{(\text{C})}/m = 1.98 + 16.25 \alpha, \quad (3.1)$$

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

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

Полученные в эксперименте результаты далее представлены в виде соотношений, отражающих баланс «меченых» и «немеченых» атомов углерода для ТНТ и ГГ и их продуктов детонации.

Углеродный состав и изотопные характеристики ЭМ до подрыва

Исходные углеродные характеристики тротила (ТНТ) и гексогена (ГГ) отражают следующие уравнения, где N – число атомов углерода компонента ЭМ:

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

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

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

– отношение числа «меченых» и не «меченых» атомов углерода в обогащенном изотопом ^{13}C тротиле; причём $^{13}N_{\text{ТНТ}} + ^{12}N_{\text{ТНТ}} = N_{\text{ТНТ}}$;

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

– природное соотношение изотопов углерода в гексогене; причём $^{13}N_{\text{ГГ}} + ^{12}N_{\text{ГГ}} = N_{\text{ГГ}}$.

Углеродный состав и изотопные характеристики продуктов детонации

Полученные в экспериментах данные для продуктов детонации записываются в виде соотношений, где C – число атомов свободного углерода продуктов детонации, в том числе D – число атомов углерода в алмазной фазе.

$$^{13}C_{\text{ТНТ}} + ^{12}C_{\text{ТНТ}} + ^{13}C_{\text{ГГ}} + ^{12}C_{\text{ГГ}} = 34.09 \quad (3.2)$$

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

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

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

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

$$^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0.064 \quad (3.3)$$

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

$$^{13}\text{C} = ^{13}\text{C}_{\text{ТНТ}} + ^{13}\text{C}_{\text{ГГ}};$$

$$^{12}\text{C} = ^{12}\text{C}_{\text{ТНТ}} + ^{12}\text{C}_{\text{ГГ}}.$$

Из приведённых уравнений можно найти все числа атомов C .

$$^{13}\text{D}_{\text{ТНТ}} + ^{12}\text{D}_{\text{ТНТ}} + ^{13}\text{D}_{\text{ГГ}} + ^{12}\text{D}_{\text{ГГ}} = 22.8 \quad (3.4)$$

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

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

$^{13}\text{D}_{\text{ГГ}}/^{12}\text{D}_{\text{ГГ}} = 0.011$ (в алмазной фазе продуктов детонации, как и в исходных ЭМ).

$$^{13}\text{D}/^{12}\text{D} = 0.074 \quad (3.5)$$

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

$$^{13}\text{D} = ^{13}\text{D}_{\text{ТНТ}} + ^{13}\text{D}_{\text{ГГ}};$$

$$^{12}\text{D} = ^{12}\text{D}_{\text{ТНТ}} + ^{12}\text{D}_{\text{ГГ}}.$$

Из приведённых уравнений можно найти все числа атомов D .

В приведённых соотношениях не учитывается возможное неравноправие атомов углерода метильной группы и атомов углерода бензольного кольца молекул ТНТ в детонационных реакциях. Причинами неравноправия могут быть как структурные эффекты (положение атомов в молекуле и специфические химические связи с соседними атомами), но и изотопным эффектом – разной массой атомов ^{12}C и ^{13}C . Рассчитать, насколько эффект такого неравноправия может быть значителен, позволяет сравнение приведённых выше результатов работы [Анисичкин и др., 1988] с экспериментальными данными [Козырев и др., 1992]. В работе [Козырев и

др., 1992] также в составе ТГ 40/60 и с гексогеном близкой дисперсности, «мечеными» были атомы углерода ^{14}C гексогена (ГГ), в котором все атомы углерода занимают равноправное положение, в отличие от ТНТ. Было получено, что около 14% алмазной фазы образуется из углерода гексогена. Этот результат позволяет детализировать и дополнить приведённые выше соотношения баланса «меченых» атомов.

Дополнительные изотопные характеристики тротила

При учёте выделенного положения «метки» в метильной группе (М) молекул ТНТ 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 ТНТ; причём $^{13}N_{\text{ТНТ(М)}} + ^{12}N_{\text{ТНТ(М)}} = N_{\text{ТНТ}}/7$, так как в метильной группе ТНТ 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 молекул; 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 ТНТ.

Дополнительные изотопные характеристики продуктов детонации

Согласно [Козырев и др., 1992], около 14% алмазной фазы образовалось из углерода гексогена (ГГ):

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

Далее, соотношение (3.2), для учёта происхождения свободного углерода из метильной группы или из бензольного кольца молекул тротила, необходимо расширить, переписать более детально:

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

– 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 (3.4) 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.

Таким образом, получена система (из 36 уравнений), связывающая экспериментальные данные. Решение системы дает покомпонентный состав (число атомов) 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:

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

– 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 ТНТ и ГГ;

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

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

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

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

Таким образом, найдены все искомые величины в случае опыта № 1, также приведенные ниже в Таблице 3.1.

3.1.2. Анализ экспериментальных результатов [Анисичкин и др., 1990]

В работе [Анисичкин и др., 1990] (опыт №2) исследовалась смесь тротил (ТНТ) – 40% масс., октоген (ОГ) – 60% масс. (Т/О 40/60) с таким же содержанием атомов ^{13}C в метильной группе молекул ТНТ, как и в рассмотренном выше опыте №1 [Анисичкин и др., 1988]. Октоген и гексоген имеют одинаковый элементный состав, поэтому исходные характеристики смесевых ЭМ в опытах №1 и №2 по изотопным отношениям и углеродному балансу идентичны. Но, в отличие от опыта №1, в опыте №2 был крупнозернистый ОГ с размером частиц около 120 мкм, другие массы бустера и заряда ЭМ. В результате были получены изотопные отношения в продуктах детонации отличные от результатов опыта №1:

$$^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0.079 \quad (3.6)$$

– изотопное отношение в свободном углероде (в опыте №1 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}=0.064$);

$$^{13}\text{D}/^{12}\text{D} = 0,091 \quad (3.7)$$

– изотопное отношение в алмазной фазе (в опыте №1 $^{13}D/^{12}D=0,074$).

Заменяя соотношения (3.3) и (3.5) на соответствующие соотношения (3.6) и (3.7) (остальные остаются без изменений, кроме замены индексов ГТ на индексы ОГ) и, решая полученную систему уравнений, получаем результаты, которые также приведены в Таблице 3.1 (опыт №2) и на Рисунке. 3.1. При этом в расчётах разность вероятностей попадания атомов метильной группы и бензольного кольца молекул ТНТ в алмазную или неалмазную фазу углерода считалась такой же, как и в опыте №1. Это допущение можно обосновать близостью элементных составов и мощностей ЭМ в опытах №1 и №2.

3.1.3. Анализ экспериментальных результатов [Козырев и др., 1992]

В двух экспериментальных постановках в работе [Козырев и др., 1992] (опыты №3 и №4) исследования выполнялись для смеси тротил – 50% масс., октоген – 50% масс. Тротил был мечен изотопом ^{14}C по месту в бензольном кольце, связанном с метильной группой молекулы. В первом случае использовался октоген с размером частиц около 6.9 мкм, в другом - крупнозернистый октоген – ≈ 175 мкм. Получены заметно разные результаты, что позволило авторам сделать вывод, в том числе и о влиянии процессов перемешивания компонентов ЭМ на процессы детонации.

По экспериментальным данным [Козырев и др., 1992] также были проведены расчёты по аналогичным приведённым выше системам уравнений, но с равноправными атомами углерода. Результаты также приведены в Таблице 3.1 и на Рисунке 3.1.

3.2. Результаты численного анализа экспериментальных данных

Результаты численных анализов приведены в Таблице 3.1 и на Рисунке 3.1. Возможные ошибки показаны на Рисунке 3.1. (Величина ошибки зависит, в основном, от разброса исходных размеров частиц гексогена и октогена, вклад других факторов менее существенен.)

Таблица 3.1. Характеристики ЭМ и состав углерода продуктов детонации смесей тротила и гексогена (или октогена) и тротила и гексогена (или октогена) без добавок, рассчитанные по экспериментальным данным.

Опыт №	Характеристики ЭМ			Характеристики продуктов детонации			
	Состав ЭМ		Размер частиц, d , мкм	$m_{(C)}/m_{ЭМ}$	$C_{ЭМ}/N_{ЭМ}$	$D_{ЭМ}/C_{ЭМ}$	$D_{ЭМ}/N_{ЭМ}$
	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

Примечания: Для частиц ЭМ размером $d \approx 50$ мкм и ≈ 120 мкм, опыты №1 и №2, расчет по экспериментальным данным [Анисичкин и др., 1988, 1990; Титов, Анисичкин и др., 1989]. Для частиц размером $d \approx 6.9$ мкм и ≈ 175 мкм, опыты №3 и №4, расчет по экспериментальным данным [Козырев и др. 1992].

Возможные ошибки измерений изотопных отношений в исходных ЭМ, конденсированных и газообразных продуктах взрыва 2÷3 %, в C_2H_4 и CH_4 до 10 %.

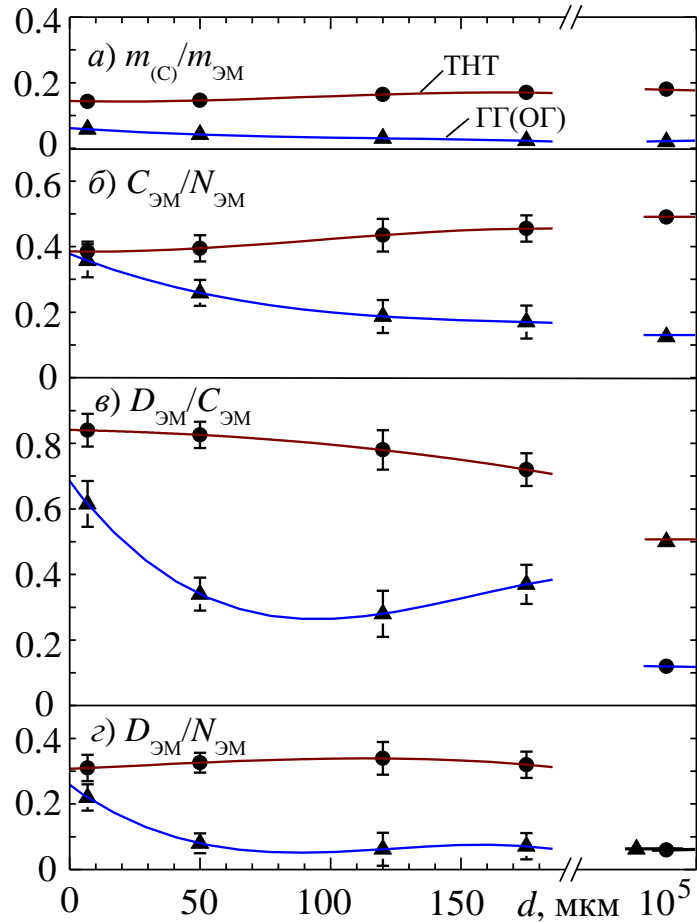


Рисунок 3.1. Зависимость состава конденсированных продуктов детонации ● - тротила и ▲ - гексогена (октогена) от размера частиц ЭМ (d).

а) $m_{(C)}/m_{\text{ЭМ}}$ – масса свободного углерода по отношению к массе компонента ЭМ;

б) $C_{\text{ЭМ}}/N_{\text{ЭМ}}$ – доля углерода компонента ЭМ, перешедшего в свободное состояние;

в) $D_{\text{ЭМ}}/C_{\text{ЭМ}}$ – содержание алмазной фазы в свободном углероде компонента ЭМ;

г) $D_{\text{ЭМ}}/N_{\text{ЭМ}}$ – доля углерода компонента ЭМ, перешедшего в алмазную фазу.

Крайние правые точки – данные [Анисичкин и др., 1988, 1990; Козырев и др., 1990, 1992] для однокомпонентных ЭМ диаметром в несколько сантиметров, рассматриваемых как одна частица.

На степень неравноправия в детонационных процессах атомов углерода метильной группы и бензольного кольца молекул ТНТ указывают следующие полученные в расчётах результаты:

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

– доля атомов углерода метильной группы, выделившихся в алмазной фазе;

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

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

То есть из метильной группы в алмазную фазу переходят 27% атомов углерода, 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, выделившихся 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 молекул ТНТ переходят в газообразные продукты детонации.

Таким образом, в алмазную фазу в большей степени переходят атомы углерода бензольного кольца молекул ТНТ, а в газообразные продукты – углерод метильной группы.

Выход конденсированного углерода

В части а) Рисунка 3.1 приведены зависимости выходов свободного углерода из тротила и гексогена (или октогена) от размеров частиц сенсibilизатора (гексогена или октогена) – $m_{\text{С}}/m_{\text{ЭМ}}$. При относительно больших размерах частиц ЭМ, то есть при практически раздельном

реагировании компонентов, выход свободного углерода приближается к $\approx 18\%$ и $\approx 2\%$ массы тротила и сенсibilизатора, соответственно, что согласуется с экспериментальными данными для индивидуальных ЭМ, например [Станюкович, под ред., 1975] и [Козырев и др., 1992] (формула (3.1)).

Однако более показательным является количественный выход свободного углерода по отношению к количеству углерода в составе компонента ЭМ – $C_{ЭМ}/N_{ЭМ}$ (в данном случае удобнее вернуться от масс к числам атомов углерода). Эти зависимости представлены в части б) Рисунка 3.1. Для ЭМ из крупных частиц при практически раздельном реагировании выходы свободного углерода $C_{ЭМ}/N_{ЭМ}$ составляют $\approx 49\%$ и $\approx 12\%$, для тротила и гексогена (или октогена), соответственно, ($\approx 18\%$ и $\approx 2\%$ от массы ЭМ, как отмечено выше). Но в мелкозернистых смесях степени перехода углерода компонентов ЭМ в свободное состояние оказались приблизительно равны, около 38%. Этот результат можно объяснить следующим образом. При раздельном реагировании выход свободного углерода зависит от кислородного баланса только данного компонента. С уменьшением размеров частиц увеличивается удельная поверхность раздела компонентов и доля перемешавшегося вещества. В случае мелкозернистых ЭМ степени окисления углерода компонентов оказались практически равными. Но для этого должны были выровняться концентрации углерода из обоих компонентов ЭМ. То есть углеродные компоненты мелкозернистых ЭМ практически полностью перемешиваются, до начала процессов окисления углерода.

Этот результат можно сравнить с выполненной в [Митрофанов, Титов, 1995] оценкой роли диффузионных процессов при параметрах детонации мощных ЭМ. Для образующихся при детонации углеродных частиц порядка 10^{-9} м толщина диффузионного слоя за время детонационных превращений 0.5×10^{-6} с получена не более 10^{-6} м. Размер частиц ЭМ в рассматриваемых

экспериментах почти на порядок больше такой расчётной толщины диффузионного слоя и составляет минимально 6.9×10^{-6} м (6.9 мкм). Но для фрагментов молекул ЭМ размером порядка 10^{-10} м расчётная толщина диффузионного слоя может приближаться к размерам частиц мелкозернистого ЭМ. На порядок может ускорить диффузию и гидродинамическое, турбулентное перемешивание компонентов ЭМ [Anisichkin, et al., 2002].

В обоснование вытекающей из экспериментальных данных высокой скорости диффузии в детонационной волне необходимо также отметить перегрев поступательных степеней свободы в инициирующей ударной волне [Дрёмин, 2000], и возникающую при этом скоростную неравновесность атомов и фрагментов молекул разной массы.

Содержание алмазной фазы в конденсированном углероде

В части в) Рисунка 3.1 приведены зависимости содержания алмазной фазы в углероде, выделившемся из тротила и гексогена (или октогена) – $D_{ЭМ}/C_{ЭМ}$.

Для больших размеров частиц ЭМ содержание алмазной фазы в свободном углероде стремится к таковым для независимо реагирующего тротила $\approx 12\%$ и гексогена (или октогена) $\approx 50\%$, что определялось независимо в [Титов, Анисичкин и др., 1989; Козырев, Голубева, 1992] и, как будет показано ниже, следует из результатов работы [Козырев и др., 2005]. С уменьшением размеров частиц содержание алмаза в углероде тротила возрастает до $\approx 85\%$.

Содержание алмазной фазы в свободном углероде, выделившемся из сенсibilизатора – $D_{ЭМ}/C_{ЭМ}$ с уменьшением размеров частиц сначала падает с $\approx 50\%$ до $\approx 30\%$, затем возрастает до $50\% - 70\%$.

Газообразные углеродосодержащие продукты взрыва

Выше проведен анализ и обсуждение распределения «меченых» атомов углерода по конденсированным продуктам взрыва. Однако, существенная часть углерода ЭМ переходит в газообразные продукты взрыва, что требует дополнительного и сравнительного анализа распределения «меченых» атомов по всем продуктам взрыва.

На Рисунке 3.2 приведены исходные изотопные отношения в компонентах заряда ЭМ, построенные по приведенным в Таблице 2.2 данным зависимости от размеров частиц сенсibilизаторов изотопные отношения в газообразных продуктах взрыва, и в конденсированных формах углерода. (Экспериментальные точки на Рисунке 3.2 несколько смещены по горизонтали, чтобы не перекрывались.) Левая граница Рисунка 3.2 относится к предельно малым частицам компонентов ЭМ, смешанных на атомно-молекулярном уровне. Правая сторона соответствует отдельно расположенным компонентам заряда ЭМ, реагирующим практически независимо, но при амплитуде иницирующей УВ как в мелкозернистой смеси. При этом, изотопные отношения для независимо реагирующих ЭМ, приведенные на Рисунке 3.2, рассчитаны с учетом данных [Volk, Schedlbauer, 1999] по составу продуктов детонации. Горизонтальными линиями на Рисунке 3.2 показаны изотопные отношения до взрыва в ТНТ - (1), в смеси Т/Г - (2), в заряде № 1 вместе с бустером и детонатором - (3), природное соотношение изотопов в ГГ - (4).

Линия изотопных отношений в алмазной фазе проведена по двум опытными и двум расчетным точкам для предельно малых и больших частиц ЭМ. В пределе малых частиц зависимость снижается до расчетного значения около 0.063, несколько меньше, чем в смеси ЭМ в среднем. (Так как бустер и детонатор также дают небольшой вклад в алмазную фазу.) Это можно объяснить полным равноправием (перемешиванием) углеродных атомов тротила и гексогена до начала образования алмазной фазы.

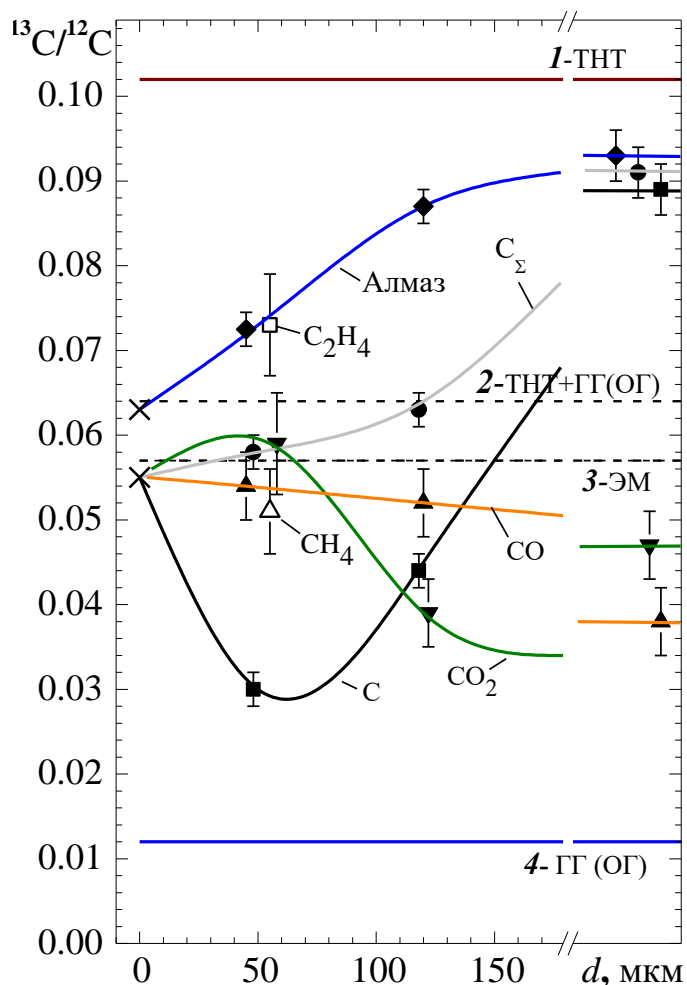


Рисунок 3.2. Изотопные отношения в компонентах зарядов и в продуктах детонации в зависимости от размеров частиц гексогена (октогена). Компоненты зарядов: *1* – тротил, *2* - смесь тротила и гексогена (октогена), *3* – заряд № 1 в целом (с бустером и детонатором), *4* – гексоген (октоген). Продукты детонации: \blacklozenge – алмазная фаза углерода, \bullet – свободный углерод в целом, \blacksquare – неалмазная фаза, \blacktriangle – CO, \blacktriangledown – CO₂, \square – этилен (C₂H₄), \triangle - метан (CH₄).

3.3. Обсуждение результатов. Выводы

На приведённых на Рисунке 3.1 и на Рисунке 3.2 графиках зависимости величин от размеров частиц смесевых ЭМ плавные, результаты разных опытов хорошо согласуются, имеют «правильную» асимптотику. Это говорит о точности и достоверности анализируемых экспериментальных данных. (Некоторый разброс и несогласование результатов могут быть дополнительно вызваны не всегда корректным определением d - эффективных размеров частиц ЭМ.)

Детонируя независимо, гексоген (и октоген) выделяют мало свободного углерода и с относительно невысоким содержанием алмазной фазы. Поэтому в пределе крупных частиц ЭМ в алмазе изотопное отношение повышается до расчетного значения ~ 0.093 [Анисичкин, 2007, 2012, 2016], несколько меньшего, чем в исходном ТНТ (0.102), из углерода которого в основном образуется алмазная фаза. Гексоген и октоген образуют, в основном, газообразные продукты взрыва, поэтому в них содержание «метки» ниже.

Далее можно предположить, что в случае предельно малых частиц, то есть для гомогенных ЭМ, изотопные отношения в других продуктах взрыва начинаются со значений 0.055, близких, но меньших, чем для заряда в целом (0.057). (Так как бустер и детонатор образуют разные формы углерода и газообразные продукты в количествах, которыми нельзя пренебречь.)

С ростом размера частиц до ~ 50 мкм изотопные отношения в неалмазных формах углерода уменьшаются с ~ 0.055 до ~ 0.03 . такой результат следует объяснить тем, что углеродные атомы ТНТ и ГГ частично перемешались, и, поэтому углерод ГГ частично избежал последующего окисления, сохранившись в большей степени в свободном виде. При этом выделившийся углерод ТНТ с высоким содержанием «метки» в большей степени окислился. С дальнейшим ростом средних размеров частиц ЭМ, ТНТ и ГГ (ОГ), значительно не перемешавшись, реагируют практически независимо. Поэтому углерод в алмазной и неалмазной фазах, выделяется, преимущественно из ТНТ, и, следовательно, изотопное отношение в неалмазном углероде должно расти до расчетного значения ~ 0.09 , по данным [Анисичкин, 2007, 2011, 2016].

В результате изотопное отношение в свободном углероде принимает промежуточное между значениями для алмазной и неалмазной фаз.

Около $2/3$ атомов углерода ЭМ при детонации окисляется до СО и СО₂, как получено в [Анисичкин и др., 1988] и [Volk, Schedlbauer, 1999]. (Выход СН₄ и С₂Н₄ незначителен.) Изотопные отношения в СО и СО₂ с увеличением

размеров частиц ЭМ до ~ 50 мкм оказались близкими к изотопным отношениям в зарядах в целом, как и для гомогенных смесей. Но алмазная фаза, при этом, образуется с изотопным отношением выше среднего и неалмазная фаза со значительно меньшим. Это, учитывая результаты работы [Анисичкин, 2007, 2011], можно объяснить тем, что углерод компонентов смесевых ЭМ окисляется до СО и СО₂ в основном после выделения алмазной и неалмазных фаз и их практически полного смешения.

При увеличении размера частиц ЭМ более ~ 50 мкм изотопное отношение в СО₂ уменьшается, причем заметно быстрее, чем для СО. Такой результат можно объяснить, учитывая, что углерод компонентов заряда не полностью перемешивается до процессов окисления и СО₂ образуется в основном из ГГ, так как в нем больше кислорода относительно углерода. (При размерах частиц ЭМ ~ 35 мкм максимума на кривой СО₂ может не быть, в пределах ошибки эксперимента.)

В работе [Volk, Schedlbauer, 1999] по изучению состава продуктов детонации ЭМ близких по составу к исследованным, обнаружен метан (СН₄), но не обнаружен этилен (С₂Н₄). В работе [Анисичкин, 1988] этилен обнаружен, причем с высоким содержанием «метки». Такой результат можно объяснить следующим. Во фронте детонации содержащие «метку» метильные группы (СН₃) молекул ТНТ частично сохраняются [Анисичкин, 2007, 2011] и, в последующем, преобразуются в этилен, например, присоединяя группу СН.

На Рисунке 3.3, в качестве примера, приведена наглядная расчетная схема распределения «меченых» и не «меченых» 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 – числа атомов ¹³С, синие – ¹²С. Черные цифры – числа атомов водорода, азота и кислорода в газообразных продуктах взрыва.

ТНТ	ГГ	Бустер гексоген парафин	Детонагор	Заряд в целом
$8,609(C_7H_5N_3O_6)$	$13,25(C_3H_6N_6O_6)$	$2,64(C_3H_6N_6O_6)$ $1,08(C_2H_4)$	$0,5(C_5H_8N_4O_{12})$	
$8,609(0,65+6,35)$	$13,25(0,033+2,97)$	$2,64(0,033+2,97)$ $1,08(0,023+1,98)$	$0,5(0,033+2,97)$	
$5,60+54,67$	$0,44+39,30$	$0,09+7,83$ $0,025+2,14$	$0,017+1,483$	$6,161+105,42$

Алмаз

$1,495 + 0,065 + 0,010 = 1,565$

$14,61 + 5,907 + 0,916 = 21,427$

$^{13}C/^{12}C = 0,073$ (как в экпер.)

Аморфный углерод

$0,417 + 0,066 + 0,049 = 0,532$

$4,082 + 6,054 + 4,443 = 14,58$

$^{13}C/^{12}C = 0,058$ (как в экпер.)

Газ

$3,684 + 0,300 + 0,052 + 0,016 = 4,065$

$35,976 + 27,23 + 4,72 + 1,483 = 69,41$

Н: $43,045 + 79,5 + 20,16 + 4 = 146,7$

Н: $25,83 + 79,5 + 15,84 + 2 = 123,17$

О: $51,65 + 79,5 + 15,84 + 6 = 152,99$

Рисунок 3.3 Схема распределения меченых и не меченых атомов углерода для компонентов заряда №1 по продуктам детонации.

Один из основных полученных 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 мелкозернистым ЭМ. Следовательно, алмаз в крупнозернистом ЭМ выделился в основном из ТНТ. В мелкозернистом ЭМ распределение «метки» по продуктам детонации более равномерное, так как компоненты ЭМ больше перемешались в процессе детонации.

С другой стороны, результаты экспериментов с изотопными метками позволяют сделать вывод, что в мелкозернистых ЭМ углерод компонентов ЭМ практически полностью перемешивается до реакций окисления углерода. Но при этом в свободном углероде, выделившемся из ТНТ, содержание алмаза существенно выше, чем в углероде ГГ или ОГ. Следовательно, выделение атомов углерода, образующих алмазную фазу, происходит, в основном, до перемешивания углерода компонентов смесевых ЭМ и частичного окисления углерода даже в мелкозернистых ЭМ, и зависит от химического состава и детонационных характеристик ЭМ.

Глава 4

ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ДЕТОНАЦИОННОГО И УДАРНО-ВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

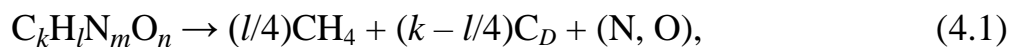
Как отмечено выше, результаты экспериментов с «мечеными» атомами углерода позволяют утверждать, что в дисперсных смесях ЭМ углерод компонентов практически полностью перемешивается до реакций частичного окисления углерода. Однако при этом в свободном углероде, выделившемся из ТНТ, содержание алмазной фазы выше, чем в углероде выделившемся из гексогена или октогена. Поэтому сделан вывод, что выделение углерода, образующего алмазную фазу, происходит до существенного перемешивания углерода компонентов ЭМ и зависит от детонационных характеристик и химического состава компонента ЭМ.

4.1. Последовательность стадий детонационного разложения органических энергетических материалов

Детонационное разложение может начинаться со скачка давления – инициирующей ударной волны (УВ) (Возможное влияние потоков фотонов и электронов, опережающих УВ, будем считать не существенным). При относительно малой мощности УВ существенного разложения ЭМ не происходит, или происходит частичное изменение структуры ЭМ. При достаточно высокой мощности инициирующей УВ образуется, относительно стационарный комплекс - детонационный фронт, поддерживаемый последующим энерговыделением.

В работе [Воскобойников, 1986] предполагалось разложение углеводородов (C_kH_l) в мощной УВ на свободный углерод в алмазной фазе и метан (CH_4). (Но в подобных экспериментах алмазная фаза углерода в продуктах взрыва обнаружена не была.)

Но, если на начальной стадии при достаточной мощности инициирующей УВ происходит разложение более сложных органических ЭМ состава $C_kH_lN_mO_n$ на метан и углерод в алмазной фазе по схеме:

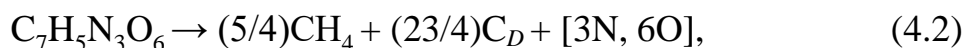


а затем окисление водорода метана с выделением углерода в неалмазной фазе, то получаем следующую последовательность разложения ЭМ.

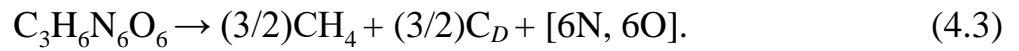
Во фронте сильных инициирующих УВ молекулы ЭМ частично перестраиваются, «разваливаются», но атомы водорода остаются на связи с углеродом [Анисичкин, 1980, 1991], в основном, в форме метана (CH_4). (Подобное утверждение о стабильности метана при высоких давлениях и температурах содержится, например, и в работе [Badziag et al., 1990].) Оставшийся свободный углерод образует алмазную фазу, в соответствии с фазовой диаграммой углерода, например [Badziag et al., 1990]. Неалмазная фаза углерода образуется на более поздних стадиях после окисления водорода метана и выделения дополнительного углерода, при этом выделяющийся углерод частично оседает на поверхность алмазных частиц, частично образует отдельные частицы свободного углерода, но в неалмазных фазах, так как физические параметры среды изменились.

На возможность физико-химических трансформаций молекул ЭМ во фронте инициирующей УВ указывается, например, и в работе [Клименко, 1998]. Из приведенной в работе [Shaw, 2002] зависимости скорости детонации от начальной плотности октогена, также можно сделать вывод об образовании алмазной фазы непосредственно за фронтом инициирующей УВ.

Следовательно, начальная стадия превращений углерода ТНТ в достаточно сильной инициирующей УВ (например, в смеси с ГГ), следует предположить, протекает следующим образом:



аналогично и в случае гексогена (и октогена):



То есть с учётом всего водорода ЭМ образуется метан, а оставшийся углерод конденсируется в алмазной фазе (C_D). На следующей стадии окисляется водород метана с образованием воды (H_2O) и выделяется дополнительный углерод в неалмазных фазах, как в виде отдельных частиц, так и осаждаясь на поверхности алмазных частиц. На следующих стадиях часть выделившегося свободного углерода (алмазного и неалмазного) окисляется оставшимся кислородом, что существенно не меняет содержания алмазной фазы в свободном углероде компонентов, так как углеродные частицы успевают перемешаться и образовать достаточно плотные конгломераты с однородной концентрацией разных форм углерода из разных компонентов смесевых ЭМ, которые окисляются преимущественно с поверхности.

Тогда, в соответствии с (4.2) и (4.3), содержание алмаза в свободном углероде ТНТ должно быть $(23/4)/(23/4+5/4) = 0.82$ (82%). В свободном углероде ГГ (или ОГ) – $(3/2)/(3/2+3/2) = 0.5$ (50%), что согласуется с полученными, при определённых условиях, экспериментальными результатами (Таблица 3.1).

Однако в экспериментах с изотопной меткой содержание алмазной фазы в углероде компонентов смесевых ЭМ переменено и зависит от размеров частиц ЭМ. Следовательно, необходима дальнейшая детализация механизма детонации углеродосодержащих и водородосодержащих ЭМ с учетом эффектов смешения компонентов.

Более детально механизм детонации ЭМ целесообразно рассмотреть, начиная с простых случаев индивидуальных ЭМ, когда нет взаимодействия компонентов.

Тротил

Детонируя независимо, тротил (ТНТ) выделяет свободный углерод с низким содержанием алмазной фазы, около 12%-15%. В более мощной детонационной волне в смеси с сенсibilизатором или в оболочке из более

мощного ЭМ – до 70%-80%, как получено выше. Поэтому можно сделать вывод, что мощности инициирующей УВ в чистом ТНТ недостаточно для разложения его молекул по схеме уравнения (4.2) на метан, алмазную фазу и другие фрагменты. Другое объяснение может заключаться в том, что, так как в ТНТ давление и температура детонации ниже, чем в ТНТ с оболочкой или в смеси с сенсibilизатором, то больше критический размер зародыша алмазной фазы [Титов, Анисичкин и др., 1989].

В достаточно мощной инициирующей УВ ТНТ практически полностью разлагается на метан, свободный углерод и другие фрагменты. Свободный углерод образует алмазную фазу, так как непосредственно за УВ давление максимально, а температура относительно невысока – условия благоприятны для образования алмаза, согласно фазовой диаграмме углерода. Далее, за передним фронтом УВ в «химпике», который характерен для ТНТ и его смесей, давление падает, окисляется водород метана и растёт температура. При изменившихся параметрах дополнительно выделяемый углерод может образовать неалмазные фазы [Tolochko et al., 2007].

Алмазные и неалмазные частицы, достигнув достаточно больших размеров, теряют способность объединяться [Анисичкин, 1993] и начинают образовывать конгломераты с приблизительно равномерным распределением углеродных фаз по объёму. Но, так как алмазные частицы образовались ранее неалмазных, то они могли в заметной степени оказаться преимущественно не на поверхности, а в центре конгломератов. Неалмазные частицы «налипают» преимущественно ближе к поверхности конгломератов. В таких конгломератах содержание алмазной фазы может составлять около 80%, согласно (4.2). Далее происходит частичное окисление углеродных конгломератов преимущественно с поверхности, более доступной для атомов кислорода, что может в итоге увеличить содержание алмазной фазы в свободном углероде ТНТ (более 80%).

Гексоген и Октоген

Согласно приведённым выше результатам, мелкозернистые гексоген (ГГ) и октоген (ОГ) в смеси с ТНТ могут выделять углерод с содержанием алмазной фазы до 60%-70% (Рисунок 3.1). При этом механизм детонационного разложения должен быть аналогичен рассмотренному выше механизму для ТНТ – на метан и углерод. Однако в чистом виде при насыпной плотности температуры детонации в этих ЭМ относительно высоки, больше кислорода, чем в ТНТ и углерод из-за более высокой температуры в волне разгрузки окисляется преимущественно до СО (а не СО₂) и выхода свободного углерода в эксперименте практически нет. Поэтому результаты расчётов необходимо сравнивать с данными экспериментов не в смеси с ТНТ, но для смесей ГГ и ОГ с наполнителями, которые можно считать относительно инертными, не влияющими на начальные стадии детонационного разложения, но сохраняющими свободный углерод, выделяющийся из ЭМ.

В качестве такого может быть рассмотрен эксперимент [Козырев и др., 2005], в котором «меченый» изотопом ¹⁴C ГГ смешивался с углеродной сажой. Так как при параметрах детонации такой смеси свободный углерод образует частицы, которые должны вырасти, а не рассеяться, то, следовательно, и частицы сажи должны сохраняться, практически не реагируя с ЭМ. В [Козырев и др., 2005] получено, что при детонации ГГ 6.1% своих углеродных атомов или 0.99% своей массы выделяет в алмазной фазе. С другой стороны ГГ, реагируя независимо, может выделять свободного углерода 1.98% своей массы, что согласуется, например, с данными [Физика взрыва. Станюкович (под ред.), 1975] и части *a*) Рисунок 3.1. Таким образом, содержание алмазной фазы в свободном углероде гексогена $D_{ГГ}/C_{ГГ}$ оказывается близким к 50%, в соответствии с расчётом по (4.3).

Мелкозернистая смесь тротила и гексогена (или октогена)

Предельный случай – особо мелкозернистые и гомогенные смеси ЭМ. Особенность таких ЭМ в том, что компоненты ЭМ могут практически полностью смешиваться в процессе детонации. Особенно быстро и глубоко в объёмы другого ЭМ за счёт диффузии могут проникать отдельные атомы водорода.

Как предполагается выше, в инициирующей ударной волне (УВ) молекулы ТНТ, ГГ и ОГ «разваливаются», образуя метан и выделяя свободный углерод.

Соотношение числа атомов водорода и углерода в ГГ и ОГ выше ($N_H/N_C=6/3$ и $8/4$), чем в ТНТ ($N_H/N_C=5/7$). Поэтому при перестроении связей водорода за счёт диффузии относительная концентрация атомов водорода вблизи границ раздела компонентов должна выравниваться. Выравнивается и концентрация атомов углерода. Поэтому в мелкозернистой смеси углерод ТНТ образует больше метана, но меньше алмазной фазы, чем по уравнению (4.2). ГГ и ОГ наоборот образуют больше алмаза, отдавая часть своего водорода в объёмы ТНТ. Поэтому в гомогенных ЭМ тротил и гексоген должны иметь близкое содержание алмазной фазы в собственном свободном углероде.

Согласно предложенному механизму, например, в продуктах детонации гомогенной смеси ТНТ – 40% масс., ГГ – 60% масс. содержание алмазной фазы D/C должно быть около 73%. Из части в) Рисунок 3.1 видно, что к этому значению и стремится $D_{ЭМ}/C_{ЭМ}$ - содержание алмазной фазы в свободном углероде с уменьшением размеров частиц сенсibilизатора.

Крупнозернистая смесь тротила и гексогена (или октогена)

Выше были рассмотрены случаи однокомпонентных и мелкозернистых ЭМ, когда химических неоднородностей состава нет или размер частиц ЭМ заведомо меньше толщины диффузионного слоя и до частичного окисления

углерода происходит перемешивание образовавшихся на ранних стадиях углеродных частиц компонентов. В случае крупнозернистых смесей ЭМ взаимодействие компонентов будет более сложным.

Предварительно следует отметить, что толщина диффузионного слоя увеличивается с уменьшением размеров диффундирующих частиц. Поэтому отдельные атомы, особенно водорода, и небольшие фрагменты молекул ЭМ будут проникать более глубоко в объёмы другого ЭМ. Глубина диффузии зависит и от времени, и последовательности появления диффундирующих атомов и частиц.

Из части в) Рисунка 3.1 следует, что $D_{ЭМ}/C_{ЭМ}$ – содержание алмазной фазы в углероде продуктов детонации ТНТ растёт с уменьшением размера частиц сенсibilизатора до ≈ 100 мкм, затем почти не меняется. Выше такая зависимость была объяснена повышением интенсивности иницирующей УВ в микрообъёмах ТНТ. При этом увеличивается доля молекул ТНТ, распавшихся по схеме (4.2), ускоряется образование зародышей алмаза и, следовательно, увеличивается содержание алмазной фазы $D_{ТНТ}/C_{ТНТ}$ до максимально возможного (82%).

В свободном углероде, выделившемся из ГГ и ОГ, $D_{ЭМ}/C_{ЭМ}$ – содержание алмазной фазы сначала падает, затем возрастает почти в два раза. Из сравнения частей б) и в) Рисунка 3.1 следует, что первоначальное уменьшение содержания алмаза в углероде ГГ и ОГ – $D_{ЭМ}/C_{ЭМ}$ с уменьшением размера частиц сенсibilизатора вызвано увеличением относительного выхода свободного углерода $C_{ЭМ}/N_{ЭМ}$ из этих ЭМ при сохраняющемся относительном выходе алмазной фазы $D_{ЭМ}/N_{ЭМ}$. Такое увеличение выхода свободного углерода из ГГ и ОГ объяснено выше выравниванием кислородного баланса вблизи границ компонентов ЭМ.

Приблизительное постоянство выхода алмазной фазы $D_{ЭМ}/N_{ЭМ}$ из ГГ и ОГ с уменьшением размеров частиц ЭМ до ≈ 100 мкм может объясняться следующим механизмом.

Выделяющиеся на ранних стадиях детонационного разложения метан и кислород ГГ (ОГ) частично диффундируют в микрообъёмы тротила. Образовавшиеся более крупные частицы алмаза диффундируют медленнее. Поэтому в микрообъёмах сенсibilизатора (ГГ и ОГ) может сложиться отношение концентраций углерода и кислорода такое, что при дальнейшем частичном окислении свободного углерода в микрообъёмах сенсibilизатора алмазной фазы останется приблизительно столько же, как и при отдельном реагировании ГГ и ОГ.

К подобному результату может привести и другой, протекающий параллельно предыдущему процесс. С уменьшением средних размеров частиц ЭМ, в дополнение к диффузии углерода в составе метана и кислорода, становится существенной и диффузия алмазных частиц в микрообъёмы ТНТ. Но это происходит медленнее и на более поздних стадиях. Поэтому в образующиеся углеродные конгломераты алмазные частицы из сенсibilизатора (ГГ и ОГ) входят преимущественно в поверхностные слои. Тогда как диффундировавший ранее в составе метана и образовавший неалмазные фазы углерод ГГ и ОГ распределился более равномерно по объёму конгломератов. Поэтому при последующем окислении углеродных конгломератов с поверхности в большей степени теряется алмазная фаза, уменьшая $D_{ЭМ}/C_{ЭМ}$ для ГГ и ОГ. (Следует предположить, что имеют место и другие, менее существенные механизмы, которые можно рассматривать.)

При средних размерах частиц в диапазоне от ≈ 100 мкм до ≈ 50 мкм оба рассмотренных процесса конкурируют с процессами смешения продуктов деструкции молекул компонентов ЭМ, которые приводят ко всё большему усреднению рассматриваемых величин: $C_{ЭМ}/N_{ЭМ}$, $D_{ЭМ}/N_{ЭМ}$ и $D_{ЭМ}/C_{ЭМ}$. В особо мелкозернистых, гомогенных смесях ЭМ эти величины должны быть равны, но, если в детонационных процессах не сохраняются структурные особенности молекул ЭМ.

Безводородные энергетические материалы

Принципиально отличным может быть механизм детонации безводородных ЭМ, например бензотрифуроксана (БТФ, $C_6N_6O_6$) [Viktorov *et al.*, 2005]. В таких ЭМ нет стадии по схеме (4.1), так как нет водорода, и заведомого разделения углерода на алмазную и неалмазную фазы. Но начальной стадией за фронтом инициирующей УВ, пока температура не достигла максимальных значений, также может быть выделение свободного углерода в основном в алмазной фазе с образованием прочных алмазных конгломератов. Первоначально образовавшиеся конгломераты алмазных частиц из-за последующей высокой температуры могут оплавляться с поверхности и приобретать специфическую форму в разлетающихся продуктах взрыва [Мальков и др., 1993; Ten, *et al.*, 2015].

Так как в составе молекул нет водорода, то процессы окисления начинаются со свободного углерода через образование СО. На последующих стадиях часть кислорода входит в СО₂ и, следовательно, выделяется свободный углерод, но не в алмазной фазе, так как параметры среды изменились.

У БТФ относительно более высокая температура детонации. Поэтому, согласно приведенной, например в [Bastea, 2018], фазовой диаграмме углерода и расчетной изэнтропе разгрузки БТФ, часть образовавшихся частиц углерода может оказаться в жидком состоянии, затем затвердевая в неалмазных фазах в волне разгрузки, образуя, в частности, и своеобразные «луковичные» структуры – (Рисунок 4.1).

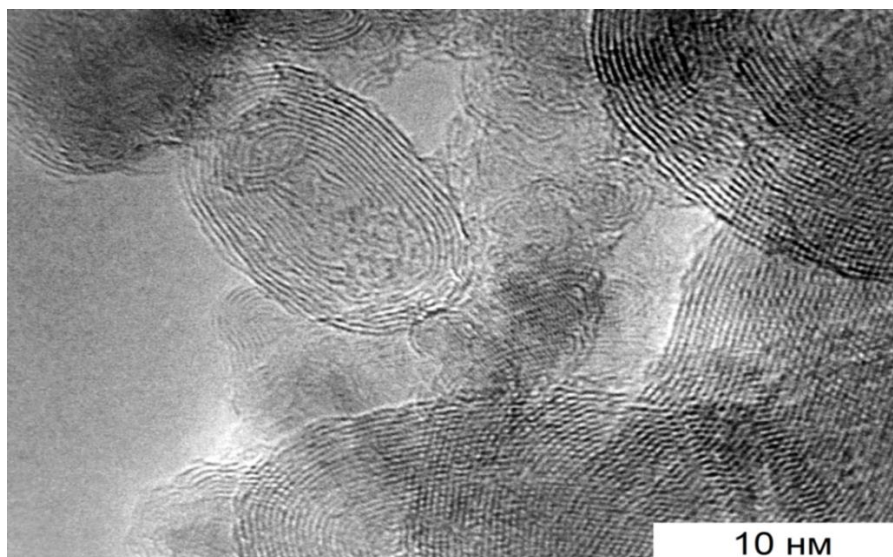


Рисунок 4.1. Неалмазные углеродные продукты детонации БТФ.

4.2. Формирование электропроводящих углеродных структур во фронте детонации

Одним из методов диагностики механизма детонации, связанным с углеродом, является электропроводность фронта детонации [Якушев, Дрёмин, 1975; Гилев, Трубачев, 2001; Gilev, Trubachev, 2002; Ershov et al., 2006, 2007; Гилев, 2011]. В работах [Anisichkin et al., 2002, 2018; Сатонкина, 2016; Satonkina, Medvedev, 2022] показано, что по распределению электропроводности во фронте детонации можно диагностировать содержание проводящих форм углерода и образование проводящих углеродных структур во фронте детонации.

В предыдущих разделах получено, что на начальной стадии детонационного разложения мощных органических ЭМ углерод выделяется преимущественно в алмазной фазе. На последующей стадии выделяется весь оставшийся углерод ЭМ в неалмазных фазах, частично оседая на поверхности алмазных частиц, частично образуя отдельные частицы. Затем все углеродные частицы образуют плотные, прочные конгломераты. На Рисунке 4.2 – примеры таких конгломератов в сохраненных продуктах детонации, не очищенных от неалмазных форм углерода.

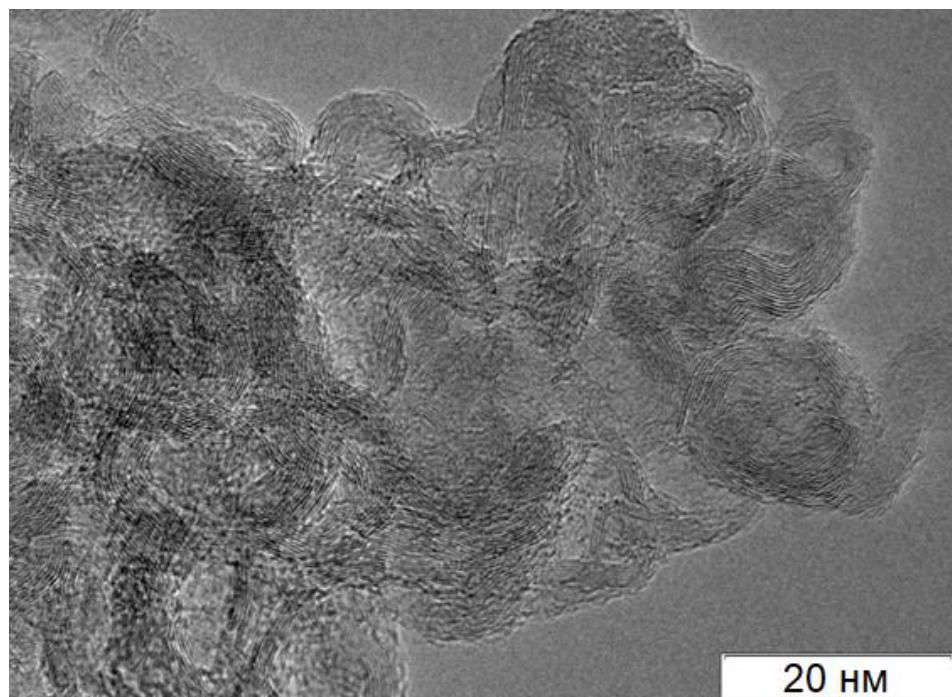
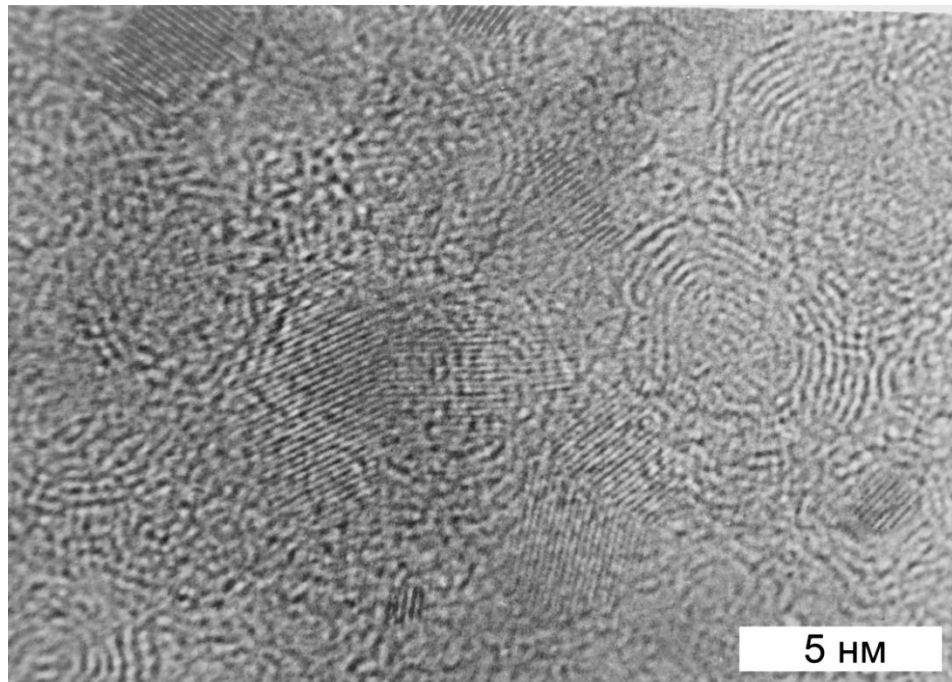


Рисунок 4.2. Сохраненные конденсированные продукты взрыва тротила. Конгломерат алмазных и неалмазных форм углерода. (Параллельные слои атомов на верхнем снимке – алмазные частицы.)

С выделением углерода к «фоновой» не углеродной проводимости детонационного фронта начинает прибавляться углеродная проводимость, зависящая от объемной концентрации углеродных конгломератов (Рисунок 4.3). Поэтому максимальная электропроводность детонационного фронта должна линейно зависеть от полного содержания углерода в составе ЭМ и быть разной для ЭМ с разным содержанием углерода. Следует отметить, что поверхностные слои алмазных частиц разупорядочены [Верещагин и др., 1990], имеют неалмазную электропроводящую структуру, поэтому и алмазные конгломераты могут вносить существенный вклад в электропроводность фронта детонации.

Так как у БТФ более высокая, чем у ТНТ и ГГ, температура детонации, возможно, достаточная для частичного плавления углерода, то и расплавленный углерод может вносить существенный вклад в проводимость [Ершов и др., 2020].

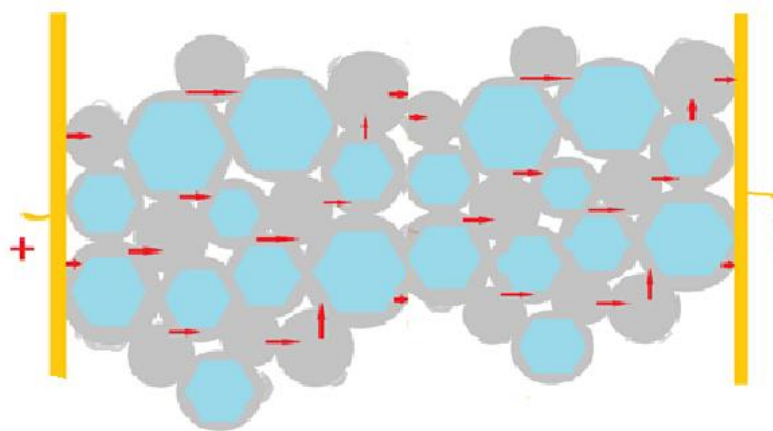


Рисунок 4.3. Схема, образования электропроводящих углеродных структур во фронте детонации.

С использованием схемы высокого разрешения в работах [Гилев, Трубочев, 2001; Ershov et al., 2006, 2007; Гилев, 2011; Сатонкина, 2016; Anisichkin et al., 2018; Satonkina, Medvedev, 2022] получены профили электропроводности при детонации ГГ, ОГ, ТЭН, БТФ, ТНТ с разной начальной плотностью. Типичный профиль электропроводности, полученный при детонации ГГ, приведен на Рисунке 4.4.

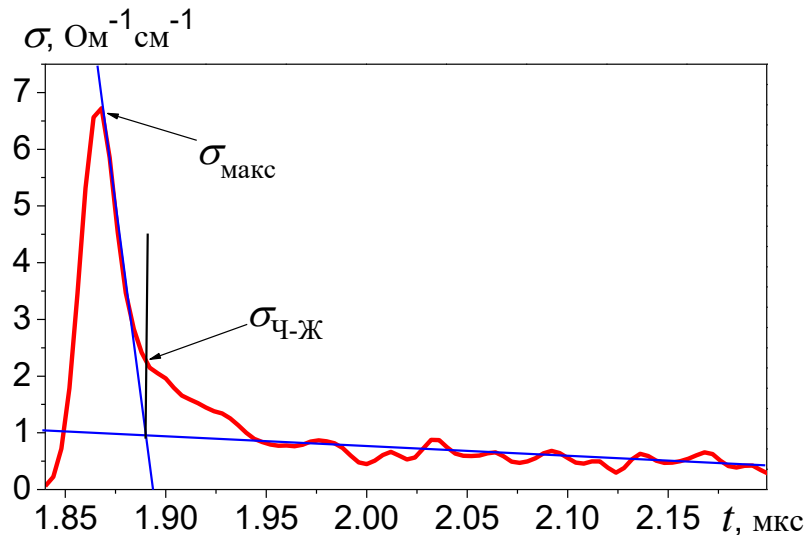


Рисунок 4.4. Профиль электропроводности, полученный при детонации гексогена с плотностью $\rho_0 = 1.7 \text{ г/см}^3$. σ_{max} – максимальное значение электропроводности; $\sigma_{\text{Ч-Ж}}$ – электропроводность в точке Чепмена-Жуге (Ч-Ж) [Anisichkin et al., 1018].

В измерениях электропроводности при детонации конденсированных ЭМ была подтверждена корреляция максимальной величины проводимости и полного содержания углерода в молекулах ЭМ. Причем максимум электропроводности достигается внутри зоны химической реакции. В точке перегиба, которую можно связать с точкой Ч.-Ж., значение $\sigma_{\text{Ч-Ж}}$ объясняется свободным углеродом, который остался в продуктах взрыва после частичного окисления и другими проводящими продуктами.

Таким образом, данные по электропроводности подтверждают полученную в предыдущих разделах последовательность превращений углерода в детонационной волне: в «химпике» происходит выделение практически всего углерода ЭМ в свободном виде и конденсация углерода в объемные структуры, подобно тому, как на Рисунке. 4.3. При этом электропроводность достигает максимального значения σ_{max} . Уменьшение электропроводности можно связать с последующей стадией химических превращений – частичным окислением углерода. Значение $\sigma_{\text{Ч-Ж}}$ зависит от количества не окисленного свободного углерода, Дальнейший спад электропроводности связан с расширением продуктов детонации.

Таким образом, измерения проводимости подтверждают предложенный механизм детонационного разложения ЭМ в части связанной с углеродом: во фронте детонации происходит выделение свободного углерода с образованием объемных структур за время порядка десятков наносекунд, причем в этом процессе участвует практически весь углерод ЭМ [Anisichkin et al., 2018]. Далее происходит частичное окисление углерода, что ведет к уменьшению объемной концентрации электропроводящих структур и снижению проводимости. В такой последовательности алмаз в продуктах взрыва является одним из остатков углеродных структур после окончания химических реакций, а не выделяется в результате их протекания.

4.3. Ударно-волновое разложение органических веществ

Изучение ударной сжимаемости органических веществ показало, что многие из них претерпевают фазовые превращения, в сложных веществах за короткие времена ударного сжатия протекают химические реакции. Нахождение фазовых переходов или химических реакций во фронте УВ могут указывать: изменение состава сохраненного вещества, изменения скорости звука, электросопротивления, прозрачности и других свойств непосредственно за ударным фронтом. Некоторые данные о превращениях можно получить из ударной сжимаемости веществ, так как скачкообразные изменения свойств приводят к изломам ударной адиабаты [Трунин Р. Ф. (Под ред.), 2001]. Химические реакции при динамическом нагружении рассмотрены в [Афанасенков и др., 1974; Бацанов, 1996]. Поэтому ударно-волновые эксперименты - источник важных предварительных сведений о возможностях синтеза новых веществ в статических условиях, хотя механизмы протекания превращений в динамических и статических случаях могут существенно отличаться.

Изломы на ударных адиабатах невзрывных органических соединений, как и изломы в зависимости скорости детонации от плотности в углеродосодержащих ЭМ, могут объясняться выделением свободного

углерода в зоне химической реакции. При этом первый излом ударной адиабаты связывается с началом образования алмазной фазы в зоне химической реакции, второй с завершением [Афанасенков и др., 1974]. То есть для образования алмазной фазы нужна ударная волна (УВ), в ЭМ инициирующая УВ, и не существенны протекающие позднее реакции с выделением тепла. (Сравнительно недавно углеродные частицы обнаружены в ударно сжатых углеводах, в ударно сжатом бензоле [Dattelbaum et al., 2021]).

Одна из наименьших частиц, имеющих в основе алмазную структуру углеродных атомов – молекула адамантана ($C_{10}H_{16}$). Следовательно, такая частица уже может быть зародышем плотной алмазной фазы. Дальнейший рост алмазной фазы идёт присоединением к зародышу дополнительных атомов углерода или объединением частиц. (Атомы другого сорта – гетероатомы могут быть на связи с поверхностными атомами углерода, как у адамантана, и у более крупных частиц алмаза.) Таким образом, образование зародышей алмазной фазы не задерживается процессами диффузии и перемешивания. Для образования зародыша плотной алмазной фазы достаточно перестроения углеродных связей соседних молекул, например и бензола, уже в ударном фронте.

В работе [Анисичкин, 1979, 1980] показано, что ударные адиабаты большинства сложных и простых конденсированных веществ можно принять геометрически подобными с достаточной для расчетов точностью в координатах массовая скорость-скорость ударной волны. Причем коэффициент подобия удовлетворительно описывается функцией, зависящей от начальной плотности вещества ρ_0 , и среднего молекулярного веса μ так, что обобщенная ударная адиабата принимает следующий вид:

$$D = U + 3.4(\rho_0/\mu)^{1/3} U^{1/2} + 9.1(\rho_0/\mu)^{2/3}, \quad (4.4)$$

где D - скорость ударной волны в км/с, U - массовая скорость в км/с.

В работе [Анисичкин, 1989] предложено соотношение, связывающее давления $p_H(\rho)$ на ударных адиабатах одного и того же вещества, но с разными начальными плотностями:

$$p_{H1} / p_{H2} = \rho_{02} / \rho_{01}. \quad (4.5)$$

Соотношение (4.5) справедливо для пористого вещества $\rho_{0п}$, если не учитывать влияние пор и их содержимого на ударную сжимаемость. Пример такого идеального «пористого» вещества - углерод. Для сильной ударной волны несущественны связи атомов перед фронтом. Поэтому после фазового перехода графита с $\rho_0 = 2.2 \text{ г/см}^3$ в алмаз ударную адиабату можно рассматривать как соответствующую пористому алмазу с $\rho_{0п} = 2.2 \text{ г/см}^3$. «Пористыми» в этом смысле можно считать и другие вещества со скачкообразно меняющейся в результате фазового перехода или химической реакции плотностью.

Из (4.4), (4.5) вместе с уравнением сохранения вещества при переходе через ударный фронт и для двух известных экспериментальных точек на ударной адиабате превращенного вещества имеем систему, включающую 6 уравнений для 6 неизвестных:

$$D_i = U_i + 3.4(\rho_0/\mu)^{1/3} U_i^{1/2} + 9.1(\rho_0/\mu)^{2/3},$$

$$\rho_0 D_i U_i / \rho_{0п} D_{пi} U_{пi} = \rho_{0п} / \rho_0, \quad i = 1, 2. \quad (4.6)$$

$$(1 - U_{пi}/D_{пi})/\rho_{0п} = (1 - U_i/D_i)/\rho_0.$$

В систему (4.6) входят следующие известные величины: $\rho_{0п}$ - начальная плотность вещества, которое считаем «пористым» по отношению к фазе высокого давления, $U_{пi}$, $D_{пi}$ - экспериментальные точки на ударной адиабате превращенного вещества (после излома ударной адиабаты).

Искомые величины: U_i , D_i , - точки на гипотетической ударной адиабате фазы высокого давления; ρ_0 - плотность фазы высокого давления при нормальных условиях; μ - средний (эффективный) молекулярный вес

превращенного вещества. В случае фазового перехода молекулярный вес вещества не меняется и μ становится известной величиной. Если известна ударная адиабата фазы высокого давления, например, алмаза в системе графит - алмаз, то первое уравнение системы (4.6) можно исключить.

Пример - переход графита в алмаз. Этот фазовый переход изучен наиболее полно, как экспериментально, так и теоретически, что дает возможность всестороннего сравнения имеющихся результатов и получаемых решением системы (4.6). На Рисунке 4.5 показана рассчитанная из соотношения (4.4) ударная адиабата графита с $\rho_0 = 2.2 \text{ г/см}^3$ до фазового перехода вместе с экспериментальными данными [McQueen, Marsh, 1967].

В качестве двух точек U_i, D_i на ударной адиабате алмаза взяты экспериментальные данные для прессованного алмазного порошка [McQueen, Marsh, 1967] с начальной плотностью 3.191 г/см^3 (линия 1).

Кривая 2 рассчитана из второго и третьего уравнений системы (4.6) в предположении, что произошел полный переход графита в алмаз с $\rho_0 = 3.51 \text{ г/см}^3$. Видно, что расчет согласуется с экспериментальными данными.

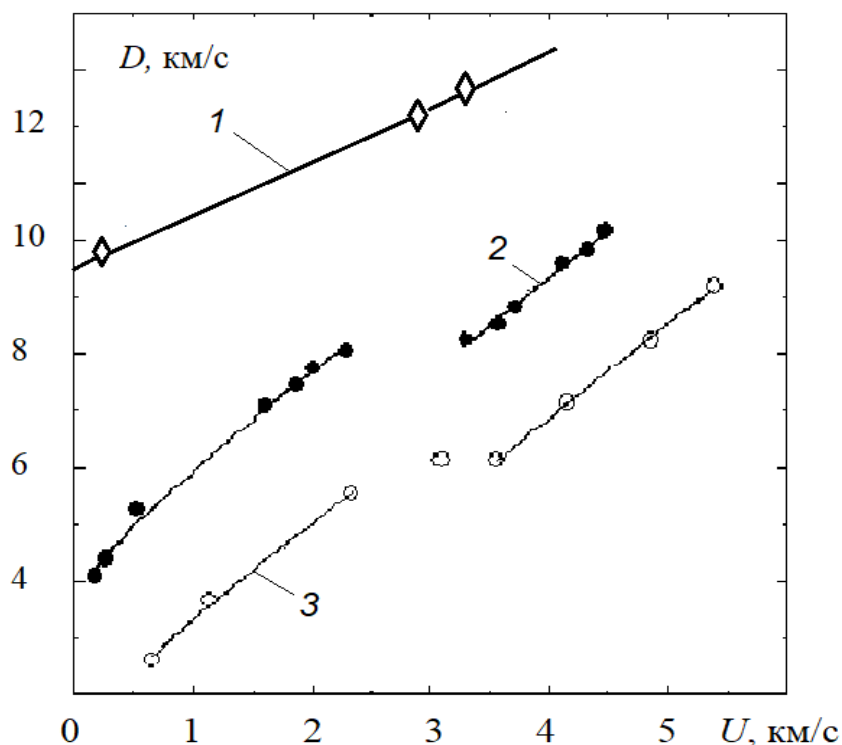


Рисунок.4.5. Ударные адиабаты прессованного алмаза (◇), графита (●) [McQueen, Marsh, 1967] и бензола (○) [Трунин (Под ред.), 2006]. D - скорость ударной волны. U - массовая скорость. 1 – алмаз; 2 - графит; 3 – бензол.

Другой пример перехода наблюдался при ударном сжатии германия [Мак-Куин Р., Марш, 1973]. Подстановка двух известных значений $U_{\text{пн}}$, $D_{\text{пн}}$ на ударной адиабате превращенного вещества в систему (4.6) дает плотность фазы высокого давления при нормальных условиях $\rho_0 = 6.85 \text{ г/см}^3$. В [Мак-Куин Р., Марш, 1973] путем приближенных расчетов найдено, что плотность претерпевшего фазовое превращение германия при нормальных условиях должна составлять $7.29 - 6.79 \text{ г/см}^3$.

Из химических реакций в ударной волне достаточно полно изучено превращение жидкого сероуглерода CS_2 с плотностью 1.26 г/см^3 [Dick, 1970].

Предполагается, что в УВ происходит разложение CS_2 на углерод и серу. Решение системы (4.6) с использованием точек $U_{\text{пн}}$, $D_{\text{пн}}$ на известной ударной адиабате превращенного вещества приводит к следующим результатам. Плотность превращенного вещества при нормальных условиях

должна быть около 2 г/см^3 , что приблизительно соответствует смеси неалмазных форм углерода с $\rho_0 = 2.2 \text{ г/см}^3$ и серы с $\rho_0 = 1.9 \text{ г/см}^3$.

При анализе химической реакции в бензоле (C_6H_6) (Рисунок.4.5) и четыреххлористом углероде [Dick, 1970] решение системы (4.6) приводит к выводу, что и в этих случаях происходит разложение веществ во фронте ударной волны с выделением свободного углерода. (Следует отметить, что еще в работе [Воскобойников, 1986] предполагалось разложение углеводородов в ударной волне на свободный углерод в алмазной фазе (C_D) и метан (CH_4)). Но, например, в продуктах взрыва нитробензола значительных количеств свободного углерода не обнаружено [Davis, et al., 1998].

Приведенные примеры показывают, что с помощью системы уравнений (4.6) можно подучить важные сведения о проходящих при ударном сжатии фазовых переходах и химических реакциях. Недостатки предлагаемого метода заключаются в чувствительности системы (4.6) к экспериментальным ошибкам при нахождении ударных адиабат и в приближенности уравнений (4.4), (4.5), что может привести к не однозначным выводам при рассмотрении химической реакции в случае не ярко выраженного излома ударной адиабаты.

Подобно ударной адиабате бензола (Рисунок.4.5) выглядят ударные адиабаты и ряда органических веществ с высоким содержанием углерода в молекулах. При умеренных давлениях образуется двухволновая структура. При высоких давлениях переход в более плотное состояние происходит в однократном тонком фронте УВ. Но в экспериментах с отдельным положением ЭМ и органических веществ заметных количеств алмаза обнаружено не было. Поэтому вопрос о характере и последовательности ударно-волновых превращений органических соединений оставался дискуссионным.

При этом трудности методов анализа превращений при ударном сжатии заключались в идентификации состояния и химического состава вещества непосредственно за ударным фронтом, в сложности по излому

ударной адиабаты отличить фазовый переход от химической реакции, так как первоначальные продукты превращений могут не сохраняться в конечных продуктах взрыва.

В Главе 1 показано, что все испытанные органические вещества при достаточно высоких параметрах ударного нагружения в смеси с мощными ЭМ образуют в продуктах взрыва алмазные и неалмазные формы углерода, но в существенно разных соотношениях. В таких процессах алмазная фаза является своеобразной «меткой времени», так как образуется при максимально высоких давлениях во фронте детонации. Поэтому установленный механизм начальных стадий детонационного разложения ЭМ позволяет по аналогии установить основные реакции ударно-волнового разложения сложных органических веществ с образованием наноалмаза и объяснить полученные экспериментальные результаты.

Расчёты по типу (4.1) с образованием метана и алмаза для ряда исследованных органических веществ в ударных волнах достаточно большой мощности (в смеси с октогеном и в оболочке из мощного ЭМ, Глава 1) дали близкие к экспериментальным значениям содержания алмазной фазы. Некоторые из результатов, полученные указанным выше способом, приведены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1. Относительный выход алмазной фазы (НА) для различных органических веществ.

Вещество	$C_{НА}/C_{\Sigma}$	
	I Расчет по (4.1)	II 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 экспериментальные результаты позволяют утверждать, что и другие ЭМ и инертные химические соединения состава $C_kH_mN_nO_t$ претерпевают аналогичные физико-химические трансформации на начальных стадиях в достаточно сильных ударных волнах.

4.4. Обсуждение результатов. Выводы

В предыдущих разделах получено, что влияние диффузии на процессы детонационного разложения ЭМ существенно при размерах зёрен компонентов в несколько десятков микрон и менее. При размерах в сотни микрон и более эффект смешения менее существенен. В промежуточном диапазоне при размерах в десятки-сотни микрон происходит частичное перемешивание на границах зёрен ЭМ. Этот результат практически совпадает с выводом, сделанным в работе [Митрофанов, Тимов, 2016]. Здесь следует отметить, что только гидродинамическое, турбулентное перемешивание компонентов смесевых ЭМ, рассмотренное в [Anisichkin *et al.*, 2002], не приводит к предполагаемому перемешиванию на атомарном

уровне, причем с разной скоростью для атомов и частиц разного размера, но ускоряет диффузию.

При качественном анализе механизма деструкции молекул ЭМ в детонационном фронте не рассматривался изотопный эффект, вызванный разностью масс изотопов ^{12}C и ^{13}C или ^{14}C . Однако, при ширине фронта сильной ударной волны порядка межатомного расстояния, как следует из оценок [Анисичкин, 1983] и подтверждается расчетами методами молекулярной динамики, например в [Loyola et al., 2010], этот фактор может быть существенным. В таком узком переходном слое атомы углерода разной массы могут приобретать различные поступательные скорости и разделяться, взаимодействуя по разному с другими атомами. В чистом виде этот изотопный эффект может проявляться в постановке [Козырев и др., 1990], где по положению в молекуле гексогена все атомы углерода равноценны, но массы существенно различны (^{12}C и ^{14}C). Возможно, что этим эффектом частично объясняется полученный выше расчётный уход «метки» в метильной группе от атомов углерода бензольного кольца ТНТ, преимущественно вошедших в состав алмазной фазы. Поэтому для более точной оценки величины изотопного эффекта необходимы специальные взрывные эксперименты с «мечеными» атомами других элементов. Что касается предложенного механизма детонации ЭМ в целом, то его изотопный эффект качественно не меняет, в результатах расчётов меняется лишь оценка толщины диффузионного слоя. (Эффект перемешивания компонентов может оказаться более существенным для среднезернистых ЭМ.)

Традиционно считалось, что дополнительное выделение энергии за плоскостью Чепмена-Жуге при детонационном разложении ЭМ вызвано образованием частиц свободного углерода на заключительных стадиях детонационного разложения [Tarver, 2017, Даниленко, 2010, 2017]. У частиц минимального размера большая часть углеродных атомов находится в 2-3 поверхностных графитоподобных слоях, ядро алмазное [Верещагин и др., 1990]. С удалением от фронта и ростом алмазных частиц доля атомов,

включённых в алмазную решётку, должна расти. Этим первоначально и объяснялись результаты, полученные с применением синхротронного излучения по длительному по времени росту размеров алмазных частиц [Титов и др., 2007].

Полученные нами результаты не подтверждают такой механизм детонации ЭМ. Доказано, что первичная конденсация углерода происходит на начальных стадиях детонационного разложения углеродосодержащих ЭМ, а дополнительное выделение энергии в волне разрежения может быть объяснено частичным окислением углерода, другими химическими реакциями вследствие смещения химического равновесия при падении давления. Следовательно, свободный углерод в продуктах детонации является, в основном, остатком после реакций частичного окисления углеродных наноструктур, но не вновь образовавшимся продуктом.

В результате анализа полученных в экспериментах распределений «меченых» атомов углерода по продуктам детонации, последовательность основных стадий детонационного разложения индивидуальных ЭМ и смесей типа тротил/гексоген или тротил/октоген с участием углерода представляется 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 давления и температуры реагирующих продуктов.

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.

Можно утверждать, что механизм детонации и ударно-волнового разложения других органических веществ состава $C_kH_lN_mO_n$ аналогичен предложенному выше.

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 существенно неравномерно распределённой по различным молекулам продуктов взрыва.
- объяснение высокой, пропорциональной полному содержанию углерода в ЭМ электропроводности детонационного фронта.

Глава 5

МЕХАНИЗМ РОСТА АЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ВЗРЫВЕ

Согласно ранее существовавшим представлениям, зарождение и рост алмазных частиц происходит на заключительных стадиях детонационного разложения энергетических материалов (ЭМ), после выделения основной энергии химических реакций и повышения температуры среды до максимальных значений.

Это позволяло, сравнивая фазовую диаграмму углерода и параметры Чепмена–Жуге разных ЭМ, объяснять быстрый рост углеродных частиц посредством жидкофазной коалесценции, и, затем, кристаллизацию в алмазной фазе, например [Даниленко, 2010, 2017].

Но согласно установленному механизму детонационного разложения мощных органических ЭМ, образование и рост алмазных частиц происходит на начальных стадиях, непосредственно за фронтом инициирующей ударной волны (УВ) до выделения основной энергии детонационного разложения и повышения температуры среды до максимальных значений.

Это потребовало пересмотра существующих представлений, в частности и [Pichot, 2015; Bastea, 2017], о процессах конденсации углеродных частиц, как во фронте детонационной волны, так и при ударном сжатии органических веществ.

5.1. Процессы во фронте ударной волны в конденсированной среде

На ход химических реакций влияют давление, температура, дисперсность, структура детонационной волны [Уткин и др., 2017], плотность ЭМ [Utkin, et al., 2002]. В реакциях детонационного и ударно-волнового разложения специфическую роль играют неравновесные процессы во фронте инициирующей УВ, где из-за экстремально больших градиентов давления, температуры, разности приобретаемых скоростей атомов разной

массы в составе молекул может происходить существенное разложение, превращение веществ на самой начальной стадии [Клименко, 1998; Kadau, 2002; Ершов, Медведев, 2009]. Поэтому далее оцениваются градиенты величин во фронте УВ, решаются задачи расчета давления и температуры непосредственно за фронтом инициирующей УВ, сравнение с фазовой диаграммой углерода и их влияние на образование углеродных частиц.

5.1.1. Ширина фронта ударной волны в конденсированной среде

Если ширина фронта УВ порядка сотен и тысяч межатомных расстояний, то можно использовать стационарные подходы, правила и законы квантовой химии. Но если градиенты величин очень велики, то, в частности, необходимо учитывать, например, 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.

Экспериментальные методы пока не позволяют измерить локальную ширину фронта УВ. Теоретические расчеты, обзор которых сделан, например, в [Дынин, 1983], приводят к толщинам фронта от нескольких единиц межмолекулярных расстояний до нескольких десятков. Но, как отмечается, также в [Дынин, 1983], микроскопическая теория ударного сжатия не завершена, в частности, не доказана применимость соотношений Гюгонио. В практике, однако, соотношения Гюгонио - основа интерпретации экспериментальных данных, используется и понятие ширины ударного фронта. Поэтому цель этого раздела – независимо оценить возможную ширину фронта УВ в конденсированной среде [Анисичкин, 1983].

При медленном адиабатическом нагружении среды, имеющей начальную температуру равной нулю, до давления p , его сжатие будет изотермическим, но, чем быстрее нагружать тело, тем больше рост энтропии

и, следовательно, тем больше доля тепловой составляющей E_h в полной внутренней энергии E и выше температура.

В УВ среда сильно 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.

При прохождении УВ давление в среднем на каждую частицу вещества за время T возрастает с 0 до p , и в дальнейшем остается постоянным. 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 осциллятора - каждого атома вещества, будет [Ландау, Лифшиц, 1965]:

$$E = \frac{1}{2m} \left[\int_0^t F(t) e^{-i\omega t} dt \right]^2. \quad (5.1)$$

Подстановка $F(t)$ и решение (5.1) приводят к следующему значению E :

$$E = \frac{2F_0^2}{m\omega^4 T^2} \left[\sin^2 \frac{\omega T}{2} + \frac{\omega^2 T^2}{4} - \omega T \sin \frac{\omega T}{2} \cos \left(\omega t - \frac{\omega T}{2} \right) \right]. \quad (5.2)$$

Конечная амплитуда, колебаний атома при $t > T$ [Ландау, Лифшиц, 1965]:

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

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

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

Последний член в выражении (5.2) 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 окончанным. Тогда в (5.2) $\cos(\omega t - \omega T/2) = \cos \omega T/2$, а отношение E_h/E будет равно:

$$\frac{E_h}{E} = \sin^2 \frac{\omega T}{2} / \left(\sin^2 \frac{\omega T}{2} + \frac{\omega^2 T^2}{4} - \omega T \sin \frac{\omega T}{2} \cos \frac{\omega T}{2} \right). \quad (5.3)$$

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, 2023] 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_h/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 (5.3) при $E_h/E \approx 0.76$ дает $\omega T \approx 2.1$. Следовательно, получаем, что $T \approx 2.1 \times 10^{-14} \text{ с}$.

Время T_{exp} прохождения УВ, движущейся со скоростью $D = 14.3 \text{ км/с}$ межмолекулярного расстояния в меди $d \approx 2.7 \times 10^{-8} \text{ см}$ равно $T_{exp} \approx 1.9 \times 10^{-14} \text{ с}$. Хорошее совпадение расчетного T и T_{exp} говорит о близости локальной на площади атома ширины фронта УВ межмолекулярному расстоянию.

Другие возможные варианты расчета необходимого времени нарастания давления во фронте УВ, а именно: нелинейный закон нарастания $F(t)$, учет обмена энергий элементарными осцилляторами и изменения ω в процессе сжатия, иные зависимости $\Gamma(V)$, $\theta_D(V)$ и другие не приводят к существенному увеличению ширины фронта УВ, так как определяющим остается член, пропорциональный $\omega^2 T^2$ в выражении (5.3), резко ограничивающий время T при конечном E_h/T .

Следует отметить, что найденная величина T относится ко времени нарастания давления и энергии во фронте. Установление равновесной температуры, фазовые переходы могут происходить значительно дольше. Кроме того, ширина фронта в одно межмолекулярное расстояние имеет локальный смысл, соседние молекулы из-за неизбежных флуктуаций искажают идеальную плоскостность ударного фронта и, таким образом, увеличивают его эффективную толщину на большой площади.

Следовательно, в конденсированной среде, как показано на конкретном примере, вследствие того, что любые возмущения за фронтом догоняют его, ширина фронта должна стремиться к минимально возможному значению. Такой результат вполне подтверждается расчетами методами молекулярной

динамики. (В качестве примера на Рисунке 5.1 показан расчет ударного сжатия твердого аргона, синие частицы – «холодные», красные – «горячие», зеленые - промежуточной температуры.)

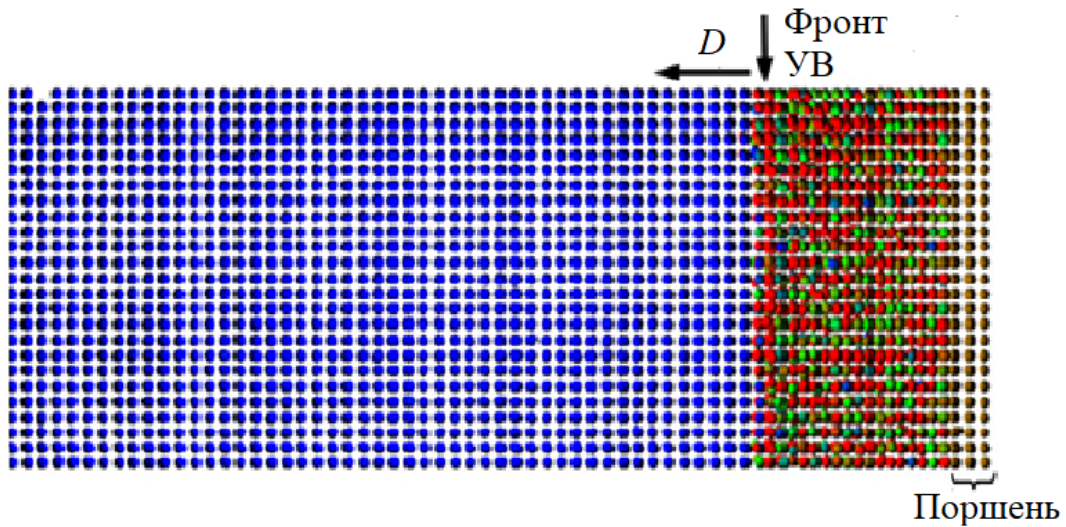


Рисунок 5.1. Расчет ударного сжатия аргона методами молекулярной динамики [Loyola et al., 2010].

Очевидно, что предельно узкий фронт инициирующей УВ с большими градиентами величин требует учета возможной существенной трансформации молекул ЭМ уже в УВ. (Аналогичные положения высказаны и в [Асланов, 2012]).

Примечание. Из-за неизбежных тепловых флуктуаций, связанных с атомарным строением среды, даже в идеальной гомогенной среде ширина фронта УВ на площади большей атомной, может составлять до нескольких меж атомных расстояний. В реальных случаях, когда в среде есть поры, более плотные твердые включения, дислокации и другие неоднородности, приводящие к локальным отражениям УВ, волнам разгрузки, ширина фронта УВ будет не меньше размера неоднородностей.

5.1.2. Давление за фронтом инициирующей ударной волны

Условия возникновения и роста алмазной фазы во фронте детонации должны соответствовать фазовой диаграмме углерода. Основным параметр,

определяющий начало и ход детонационных реакций, наряду с температурой, скачок давления p_H во фронте инициирующей УВ:

$$p_H = \rho_0 D U + p_1, \quad (5.4)$$

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, так как может быстро и существенно меняться из-за превращений вещества непосредственно в скачке давления, ширина которого может быть порядка нескольких межатомных расстояний, как получено в предыдущем разделе.

Рассчитать массовую скорость U за фронтом УВ можно с помощью обобщенной ударной адиабаты химических соединений [*Анисичкин*, 1980]:

$$D = U + 3.4(\rho_1 / \mu_{\text{eff}})^{1/3} U^{1/2} + 9.1(\rho_1 / \mu_{\text{eff}})^{2/3}, \quad (5.5)$$

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

Для тротила (ТНТ) $\rho_1 = 1.64$ г/см³ со скоростью детонации $D = 6.95$ км/с. Из (5.5) следует $U = 2.29$ км/с, тогда давление из (5.4) $p_H = 26.1$ ГПа. (По [*Song, Lee*, 1989] максимальное давление для ТНТ 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 (5.5) следует $U = 3.56$ км/с, тогда давление из (5.4) $p_H = 61.4$ ГПа. (В [*Гоголя и др.*, 2000] для зарядов меньшей плотности $\rho_1 = 1.81$ г/см³ получено давление около 40 ГПа.)

Для сплава ТНТ/ГГ 50/50 $\rho_1 = 1.68$ г/см³ давление из (5.4) $p_H = 35$ ГПа. (В [*Таржанов и др.*, 2019] экстраполяцией результатов, полученных в разных экспериментах, давление в «химпике» получено от 45 ГПа до 63 ГПа.)

Следует отметить, что давления во фронте детонационной волны в ЭМ, измеренные и рассчитанные разными методами, могут существенно

отличаться из-за методических трудностей. Однако это не влияет на последующие выводы, так как у всех ЭМ с образованием НА в продуктах взрыва расчетные и опытные значения давлений детонации находятся заведомо выше линии равновесия графит – алмаз на фазовой диаграмме.

5.1.3. Температура за фронтом инициирующей ударной волны

Экспериментально определяемые ударные адиабаты (УА) - один из основных источников сведений, необходимых для построения уравнений состояния веществ при высоких давлениях. УА позволяют с хорошей точностью рассчитать плотность, давление и прирост внутренней энергии за фронтом ударной волны (УВ). Однако, в рассматриваемой задаче, кроме перечисленных величин, необходимо знать и температуру T .

Предложены и развиваются два основных метода измерения температуры ударно-сжатого вещества. Первый - помещение датчиков (термопары [Bloomquist et al., 1978] или проводника [Дремин и др., 1973], изменяющего с температурой сопротивление) непосредственно в изучаемую среду. Недостатки метода - сложности анализа механизма нагрева, возникновения ЭДС в термопаре, инерционность.

Второй метод - дистанционный оптический, в котором регистрируется излучение ударно-сжатого вещества, и на основании определенных представлений об оптических свойствах изучаемой среды находится значение T [Кормер, 1968; Leal-Crouzet et al., 1999]. Трудности метода - в интерпретации полученных результатов.

Температуру за фронтом УВ можно рассчитать, воспользовавшись той или иной моделью среды [Зельдович, Райзер, 1966]. Задача нахождения температуры за фронтом УВ также 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 [Аниснчкин, 1979, 1984, 2017, 2023]. В [Аниснчкин, 1979] из сравнения известных

экспериментальных УА веществ в конденсированном состоянии и низкотемпературных изотерм этих веществ до высоких давлений, а также теоретических кривых «холодного» сжатия, предложена эмпирическая связь потенциальной части давления и полного давления за фронтом УВ. В [Анисичкин, 1984] дополнительно показано, что с ростом скорости нарастания давления в УВ увеличивается вклад тепловой составляющей в полное давление p_H за фронтом и при приближении ширины фронта межатомному расстоянию выполняется совпадающее с найденной в [Анисичкин, 1979] эмпирической связью соотношение:

$$p_H = \Delta p_p \frac{\rho}{\rho_1} + p_1, \quad (5.6)$$

где Δp_p - прирост потенциальной составляющей давления; p_H - полное давление за фронтом УВ; ρ - плотность за фронтом УВ; ρ_1 - начальная плотность; p_1 - давление перед фронтом УВ. Тогда с помощью известной экспериментальной УА или адиабаты в обобщенном виде [Анисичкин, 1980] прирост тепловой составляющей энергии и, следовательно, температура, если известна теплоемкость, находятся из соотношений:

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

Теплоемкость одноатомных веществ, остающихся в конденсированном состоянии за фронтом УВ, в большинстве случаев близка к $3R$, где R - газовая постоянная, и задачу можно считать приближенно решенной.

На Рисунке 5.2 в качестве примера сплошной линией 1 показан расчет температуры жидкого аргона вдоль УА. При этом в расчетах использовалась обобщенная УА (5.5), где μ_{eff} - «эффективная» молекулярная масса для химических элементов, кроме углерода в алмазной фазе, практически равна атомной массе. Точки - эксперимент [Воскобойников и др., 1979]. Расхождение заметное. Но если в качестве исходной взять

экспериментальную УА аргона, аппроксимированную отрезками прямых [Van Thiel et al., 1977, Nellis, Michel, 1980], то расчетная кривая (показана штриховой линией 2) практически совпадает с экспериментальными результатами. Из приведенного сравнения следует, что частично причина расхождения этих (а также следующих ниже результатов) не в экспериментальной ошибке или некорректности метода расчета температуры, а в выборе той или иной исходной УА, в способе привязки измеренных или расчетных температур тем или иным давлениям.

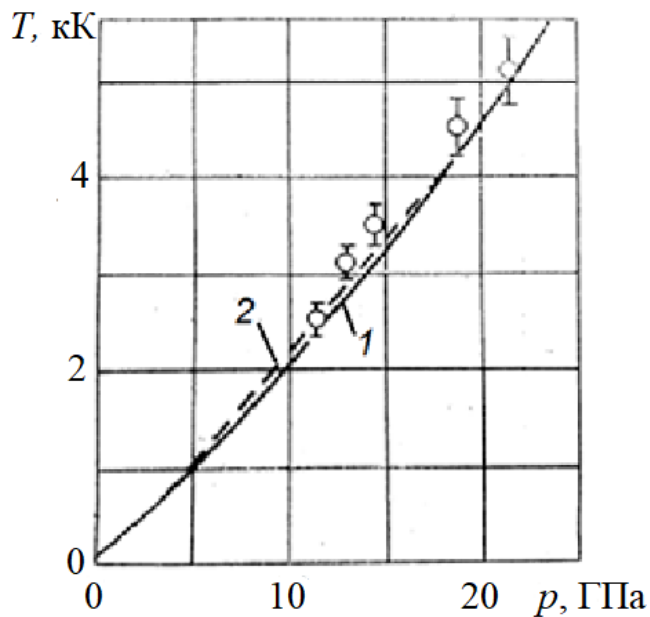


Рисунок 5.2. Расчет температуры жидкого аргона: 1 - вдоль УА (5.5);
2 – вдоль УА [Van Thiel et al., 1977, Nellis, Michel, 1980].

○ – эксперимент [Воскобойников и др., 1979].

Теплоемкость простых веществ с высокой температурой Дебая может значительно отличаться от $3R$ и зависеть от давления. Этот случай подробно рассмотрен в [Анисичкин, 1984], где для алмаза рассчитано изменение температуры Дебая, теплоемкости и температуры вдоль УА.

Задача усложняется при рассмотрении химических соединений. Минимальное классическое значение теплоемкости конденсированной среды, молекулы которой состоят из n атомов, равно $3R$, максимальное – $3Rn$ и достигается тогда, когда возбуждены все внутренние степени свободы

молекул. Такая оценка, однако, слишком груба и может привести к большой ошибке в расчетах.

Ответ на вопрос, в какой степени возбуждены внутренние степени свободы молекул за фронтом УВ, дает работа [Анисичкин, 1980], из которой следует, что обобщенная УА (5.5), примененная для химических соединений, позволяет решать обратную задачу, то есть по имеющейся экспериментальной УА данного вещества определять эффективное значение молекулярной массы μ_{eff} . При этом μ_{eff} - средняя масса атомов или групп атомов в молекуле, 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.

На Рисунке. 5.3 вместе с экспериментальными данными [Воскобойников и др., 1979] приведены расчетные зависимости температуры ударно-сжатого конденсированного азота. Расчет проводился по экспериментальным УА [Van Thiel et al., 1977, Зубарев, Телегин, 1962]. Во всех случаях расчетная теплоемкость возрастает, начиная с начальных значений, близких к $3R$, характерных для кристаллического состояния, до $5R$, соответствующих жидкой фазе. Сплошной линией показан расчет температуры по выражению (5.5) с $c_v = 5R$.

Данные [Зубарев, Телегин, 1962] заметно (до 6% величины D - скорости УВ) отличаются от результатов [Van Thiel et al., 1977], что приводит к занижению рассчитанной по ним теплоемкости и, следовательно, завышению температуры. Видно, что, как и для одноатомных молекул, на расчетное значение c_v сильно влияет выбор в качестве исходной той или иной экспериментальной УА. В целом же измеренные температуры

[Воскобойников и др., 1979] находятся внутри интервала значений, рассчитанных по разным УА, и следует ожидать, что уточнение экспериментальной ударной адиабаты азота приведет к более полному согласию результатов.

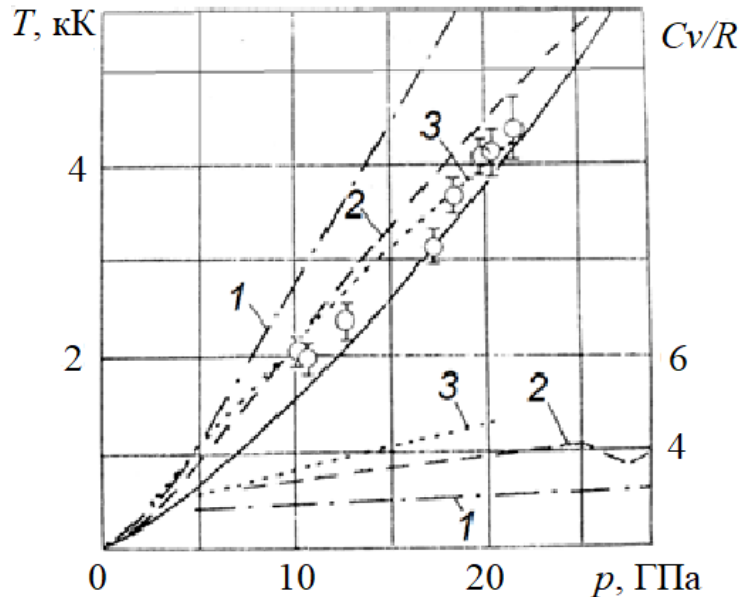


Рисунок 5.3. Расчет зависимости температуры от давления вдоль экспериментальных УА жидкого азота: 1 – вдоль УА [Зубарев, Телегин, 1962]; 2, 3 – вдоль УА [Van Thiel et al., 1977]. Сплошная линия – расчет температуры вдоль обобщенной УА (5.5) с $c_v = 5R$.

Расчет зависимости теплоемкости от давления вдоль экспериментальных УА жидкого азота: 1 – вдоль УА [Зубарев, Телегин, 1962]; 2, 3 – вдоль УА [Van Thiel et al., 1977].

Расчет температур за фронтом УВ в КСl, воде, оргстекле и других средах и сравнение с экспериментальными данными [Кормер, 1968, Lysenga et al., 1982] приводят к удовлетворительному совпадению результатов при давлениях, меньших начала превращений в этих веществах, а с учетом фазовых переходов и химических реакций - и при более высоких давлениях.

Но наибольший интерес, в плане решаемой задачи, представляет расчет температуры за фронтом инициирующей УВ в энергетических материалах (ЭМ) состава. $C_k H_l N_m O_n$. Теплоемкость таких химически сложных веществ, ее изменение в больших диапазонах давлений и температур рассчитать с удовлетворительной точностью, пока не удастся.

Прямые измерения не всегда возможны и достоверны, особенно для гетерогенных ЭМ.

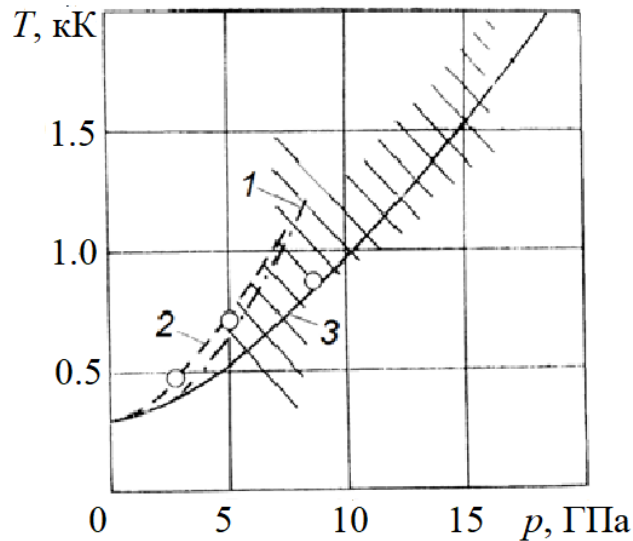


Рисунок 5.4. 1, 2 - расчет температуры нитрометана по экспериментальным УА [Van Thiel et al., 1977]. Линия 3 - расчет температуры по обобщенной УА (5.5). \circ - экспериментальные данные [Delpuech, Menil, 1984].

В качестве примера для ЭМ, можно рассмотреть нитрометан ($\text{CH}_3\text{-NO}_2$), наиболее изученный как теоретически, так и экспериментально в плане определения температур за фронтом УВ. На Рисунке 5.4 заштрихована область, в которой расположены многочисленные расчетные и экспериментальные данные по изменению температуры за фронтом УВ. Точками выделены данные [Delpuech, Menil, 1984]. 1 и 2 - расчет температур предложенным методом по экспериментальным УА [Van Thiel et al., 1977]:

$$D = 2.07 + 1.34U \text{ и } D = 1.56 + 1.72U.$$

Согласие с данными [Delpuech, Menil, 1984] до 5 ГПа - в пределах экспериментальной ошибки определения УА. При больших давлениях УА непрореагировавшего нитрометана измерить трудно, так как начинается детонация.

При давлениях, выше порога инициирования, УА не прореагировавшего нитрометана можно рассчитать из предложенного в

[Анисичкин, 1980] обобщенного соотношения, которое с хорошей точностью описывает экспериментальные адиабаты химических соединений, приведенных в [Van Thiel et al., 1977]. Такая расчетная УА, в отличие от экстраполированных экспериментальных адиабат, снятых при низких давлениях, описывает ударное сжатие вещества с учетом активации и разрыва части химических связей, то есть состояние частично разложившегося в ударной волне ЭМ. Возбуждение или разрыв химических связей в молекулах требует дополнительных затрат энергии, и это снижает скорость роста температуры с давлением в нитрометане в диапазоне от 5 до 8.5 ГПа, что видно из экспериментов [Delpuech, Menil, 1984] и из настоящих расчетов (Рисунок 5.4). Следовательно, обобщенная УА описывает состояние непосредственно за фронтом инициирующей УВ в нитрометане, как и рассчитанная из нее температура. Именно эта температура и измерена в [Delpuech, Menil, 1984] при $p = 8.5$ ГПа, совпадение которой с расчетной хорошее.

В детонирующем сплаве равных количеств ТНТ и ГГ непосредственно за фронтом инициирующей УВ, согласно расчету предложенным методом, $T = 2000$ К при амплитуде «химпика», равной 35 ГПа и рассчитанной по обобщенной УА [Анисичкин, 1980] скоростью детонации $D = 7.6$ км/с. Величина $T = 2000$ К ниже температуры в точке Чепмена - Жуге [Xianchu et al., 1985], так как последняя описывает состояние среды, прореагировавшей и разогретой в результате прошедших реакций с выделением большого количества тепла. Сравним настоящие расчеты с другими теоретическими данными.

Лучший пример - жидкие водород и дейтерий. Для H_2 и D_2 , известны УА и экспериментальные изотермы при температуре около 4 К вплоть до высоких давлений, что позволило с большой достоверностью рассчитать уравнения состояния [Nellis, et al, 1983]. Так, для жидких H_2 и D_2 при $p = 10$ ГПа получено в [Nellis, et al, 1983] $T = 3250$ К и 2400 К, а результаты настоящей работы дают значения 3500 К и 2400 К соответственно.

Расчет температуры ударно сжатых углеводородов также удовлетворительно согласуется с данными измерений [Гоголя М. Ф., Воскобойников, 2001]. Таким образом, предложенный единый метод расчета теплоемкости и температуры конденсированных веществ за фронтом УВ показывает вполне удовлетворительные результаты и, поэтому применяется в дальнейшем анализе детонационных процессов.

Адекватность задаче примененного метода расчета температуры подтверждается и результатами последующих работ [Анисичкин, 2017, 2023].

5.2. Влияние давления и температуры на рост алмазных частиц во фронте детонационной волны

Образующийся при детонации углеродсодержащих ЭМ и при ударно-волновом разложении органических наполнителей наноалмаз имеет средний размер частиц 3 - 5 нм [Анисичкин и др., 1988; Титов, Анисичкин и др., 1989]. В процессах коагуляции скорость роста и размер частиц увеличиваются с температурой [Эйнштейн, Смолуховский, 1936]. В случае синтеза алмаза при нагружении ударной волной (УВ) органических веществ увеличение конечных размеров частиц с повышением температуры получено экспериментально [Саввакин, 1981]. Существенно более крупные алмазные частицы получены в продуктах детонации БТФ [Batsanov et al., 2018]. Поэтому представляло интерес количественное влияние температуры детонации на размер получаемых алмазных частиц.

Давление p и температура T , достигаемые при детонационном разложении ЭМ на основе ТНТ, обычно используемых для синтеза НА, на наиболее устойчивой фазовой диаграмме углерода: [Van Thiel et al., 1988; Sekine, 1992; Stiel, 2018] (Рисунок 5.5) соответствуют области стабильности твердой алмазной фазы (20 – 30 ГПа, 2500 - 3500 К [Tanaka, 1983]). Возможные механизмы роста углеродных частиц при таких условиях

рассмотрены, например, в [Анисичкин, 1993; Ершов, Куперштох, 1993; Лин, 1993; Purohit et al., 2022].

В [Даниленко, 2017] рассмотрен процесс коагуляции углеродных кластеров продуктов детонации из жидкой фазы. В [Мальков и др., 1993] сообщается об образовании алмаза из жидкой фазы углерода при детонации бензотрифуроксана (БТФ). Но измерения яркостной температуры продуктов детонации БТФ [Долгобородов и др., 2013] показали температуру ниже расчетной линии плавления углерода – (4100 ± 150) К, что может быть меньше температуры плавления и наноалмаза, если следовать фазовой диаграмме углерода [Башарин и др., 2010; Bagge-Hansen, 2015].

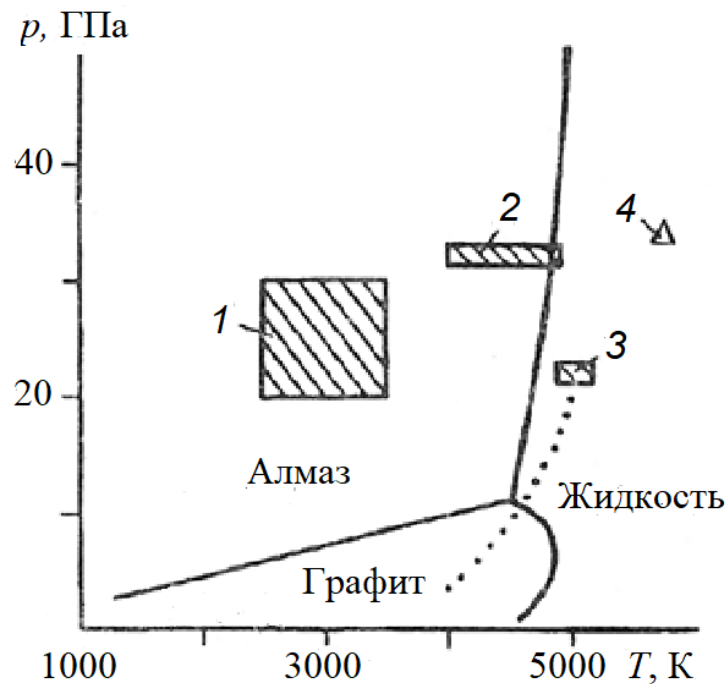


Рисунок 5.5. Фазовая диаграмма углерода [Van Thiel et al., 1988; Sekine, 1992; Bagge-Hansen, 2015] и параметры детонации некоторых ЭМ.

1 – смеси на основе тротила и гексогена или октогена; 2 – БТФ [Tanaka, 1983]; 3 – Alex 20, [Tanaka, 1983]; 4 – БТФ [Кондриков, 1987]; - изоэнтропа разгрузки [Tanaka, 1983].

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]. В этом случае повышение температуры в углеродсодержащей добавке достигается

тем, что при ударном сжатии двухкомпонентной смеси тепловая энергия тем больше аккумулируется в легкой составляющей, чем меньше ее плотность. Увеличить температуру детонации можно предварительным нагревом взрывчатой смеси, уменьшив тем самым плотность добавки относительно нормальной.

На Рисунке. 5.6 приведена полученная методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей 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] в предположении, что бензол в порах сжимается ударно до давления инициирующей УВ, составляет ~ 5000 К, тогда как для бензола нормальной начальной плотности ~ 4000 К. На Рисунке 5.6 видны две группы частиц со средним размером ~ 5 и ~ 15 нм, очевидно образовавшиеся в микрообъемах с разной температурой.

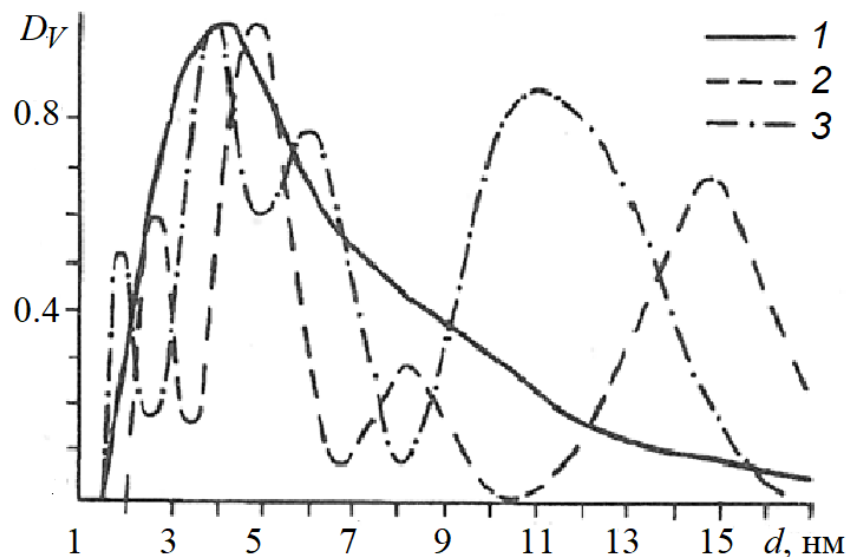


Рисунок 5.6. Распределение по размерам частиц НА, синтезированных при детонации (d — размер частиц, D_V — массовая доля частиц данного размера). 1 — тротил/гексоген; 2 — октоген с бензолом; 3 — тротил/октоген/Al 40/55/5.

Другой метод повышения температуры детонации заключается в применении высокотемпературных добавок в ЭМ (Рисунок 5.6, линия 3). В смеси тротил/октоген/ алюминий 40/55/5 полное окисление алюминия повышает среднюю температуру детонации на ~ 300 К [Tanaka, 1983]. Однако, несмотря на относительно небольшое ожидаемое в этом случае повышение средней температуры детонации по сравнению со сплавами тротил/октоген, вид распределения частиц по размерам заметно изменился. Как и при детонации октогена с бензолом пониженной плотности, очевидно, из-за более высокой температуры у горящих алюминиевых частиц, появилась группа алмазных частиц увеличенного размера (~ 11 нм). Уменьшение по сравнению с контрольным НА ширины дифракционного пика [111] алмаза показывает в обоих случаях рост среднего размера частиц в 2-2.5 раза. На полученных методами просвечивающей электронной микроскопии изображениях этих образцов обнаружены монокристаллические алмазные частицы размером до 30 нм без дефектов или с дефектами кристаллической решетки типа двойникования (Рисунок 5.11).

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 сильно влиять на размеры, до которых они могут сливаться с объединением кристаллических решеток. Действительно, 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 плавиться, то $d \sim 1/(T_{пл} - T)$. Критерий объединения может быть более мягким, если не считать, что для слияния должен плавиться весь объем частицы. Однако ограничение на такую зависимость $d(T)$ накладывает необходимость преодоления энергетического барьера. Факторами, способствующими этому

преодолению и началу перестройки кристаллических решеток, могут быть, в частности, флуктуации тепловой и кинетической энергии частиц и резонансные эффекты, возникающие при их столкновениях [Анисичкин, 1993], что будет рассмотрено ниже.

Ограничение на максимальный размер получаемых частиц алмаза накладывает и продолжительность синтеза. Согласно расчетам по формулам [Эйнштейн, Смолуховский, 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 известным методом алмаза ~ 0.1 мкм.

На Рисунке 5.7 вместе с экспериментальными данными [Титов 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 температуру плавления алмаза $T_{пл} = 4450$ К.

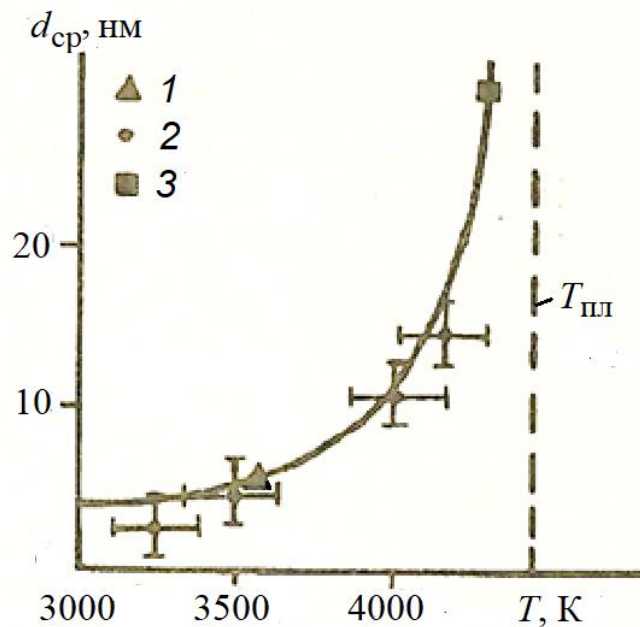


Рисунок 5.7. Зависимость среднего размера алмазных частиц от температуры синтеза. 1 – [Титов, Анисичкин и др., 1989]; 2 – [Саввакин, 1981]; 3 – БТФ [Мальков и др., 1993].

Полученные результаты позволяют предположить, что в проведенных экспериментах температура ударно-сжатого бензола в процессе синтеза алмазной фазы понижалась из-за частичного перемешивания с продуктами детонации и теплопередачи до эффективных значений 4000 – 4300 К.

Таким образом, результаты настоящей работы и фазовая диаграмма углерода показывают, что в проведенных экспериментах основная масса углеродных частиц, образующих алмаз, растет в твердой фазе.

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 неадиабатического охлаждения углерод может затвердеть в неалмазной фазе, так как изоэнтропа разгрузки продуктов взрыва может миновать область стабильности алмазной фазы (Рисунок 5.5). Не исключена также частичная графитизация алмазных частиц, если они все же образовались, из-за более высоких температур, например, в продуктах взрыва БТФ.

Проведены эксперименты с ЭМ, содержащими алюминий в концентрациях, предположительно позволяющих попасть в жидкую фазу части углерода. Параметры детонации и изоэнтропа разгрузки состава Alex 20 (гексоген/тротил/алюминий/флегматизатор 44/32,2/19,8/4) взяты из [Tanaka, 1983] и приведены на Рисунке 5.5. Видно, что углерод, выделяющийся при детонации такого состава, может попадать в жидкую фазу, при принятой фазовой диаграмме углерода. Но наш анализ конденсированного углерода, полученного в экспериментах с ЭМ, близкими по составу к Alex 20, показал, что в нем незначительное содержание алмазной фазы.

Полученные результаты и сравнение Рисунка 5.5. и Рисунка 5.7 позволяют предположить, что синтезированный в [Мальков и др., 1993] алмаз ($d_{\text{ср}} = 31$ 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 5.5. показывает разброс параметров детонации БТФ максимальной плотности, рассчитанных в [Tanaka, 1983] по разным теоретическим моделям. (В [Кондриков, 1987] приведена существенно более высокая расчетная температура детонации БТФ.)

Полученные в [Мальков и др., 1993] относительно крупные, но пористые частицы, возможно, представляют собой оплавленные в расширяющихся продуктах взрыва конгломераты, состоящие из более мелких алмазных частиц.

В заключение необходимо отметить, что в настоящей работе использован единый источник данных по температурам детонации ЭМ [Tanaka, 1983]. Это делает более корректным сравнение результатов, полученных для разных ЭМ, и анализ их зависимости от температуры.

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

5.3. Твердофазная коалесценция частиц алмаза в продуктах взрыва

В предыдущих Главах приведены обоснования механизма роста алмазных частиц преимущественно за счет объединения на начальной стадии детонационного разложения ЭМ. Это утверждение следует, в частности, и из вида распределения частиц НА по размерам (*Титов, Анисичкин и др.*, 1989), характерного для увеличивающегося за счет объединения размера частиц.

Давления за фронтом инициирующей УВ в смесях типа Т/Г при синтезе алмазной фазы достигают 30 - 40 ГПа, температуры – $(2 - 3) \times 10^3$ К. (Давления за фронтом инициирующей УВ выше, а температуры ниже, чем в состоянии Чепмена-Жуге [*Альтишулер и др.*, 1989; *Даниленко*, 2010; *Долгобородов и др.*, 2013]). Согласно фазовой диаграмме углерода (Рисунок 5.5), углерод при таких условиях должен находиться в кристаллическом состоянии, что и объясняет образование именно алмазной фазы при взрыве.

Модернизация фазовой диаграммы углерода для наночастиц, возможно, сдвигает линию плавления алмаза в сторону меньших значений [*Viecelliet al.*, 2001; *Верещагин*, 2002]. Но, например, в работе [*Kondratyev, Rakhel*, 2019] при давлениях 0.3-2 ГПа в экспериментах получена существенно более высокая температура плавления графита, от 6.3 кК до 6.7 кК. Это может говорить и о существенно более высокой температуре плавления алмаза, чем принято считать.

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

В кристаллическом состоянии возможен рост частиц за счет присоединения отдельных атомов или групп атомов углерода, выделяющихся при разложении молекул ЭМ [*Ostwald*, 1897]. В предположении более

существенного снижения температуры плавления малых частиц и при более высоких температурах Чепмена-Жуге может происходить рост углеродных частиц путем коалесценции – явления, характерного для жидкой фазы, и затем затвердевание при достижении определенных размеров. Однако эти механизмы роста, кроме прочего, не объясняют и вид кривых распределений частиц по размерам, получаемых в эксперименте.

На Рисунке 5.8 приведено сделанное методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей распределение D_N - числа алмазных частиц до больших размеров. Распределение немонотонное, есть преимущественные размеры частиц, закономерно повторяющиеся (вертикальные штриховые линии). (Не исключено, что это частично аппаратный эффект, но маловероятно, так как группы частиц с существенно разными размерами непосредственно наблюдаются, и может иметь другое объяснение, как будет показано далее.)

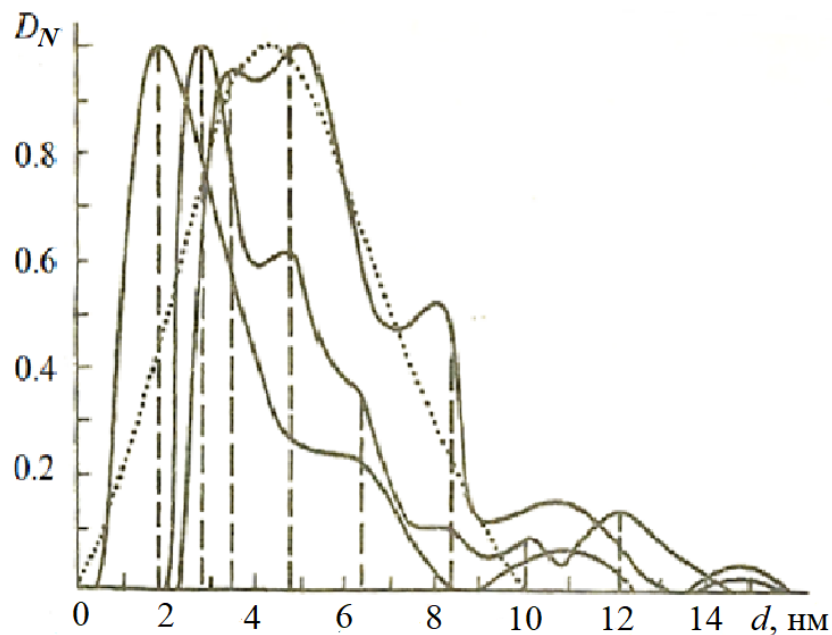


Рисунок 5.8. Кривые распределений относительной встречаемости частиц в зависимости от размеров: сплошные линии – эксперимент, точечная линия – расчет [Ершов, Куперитох, 1990, 1993].

На Рисунке 5.9 область образца, очищенного от неалмазных форм углерода, с группой мелких частиц размером около 2 - 3 нм и с группой частиц размером до 10 нм.

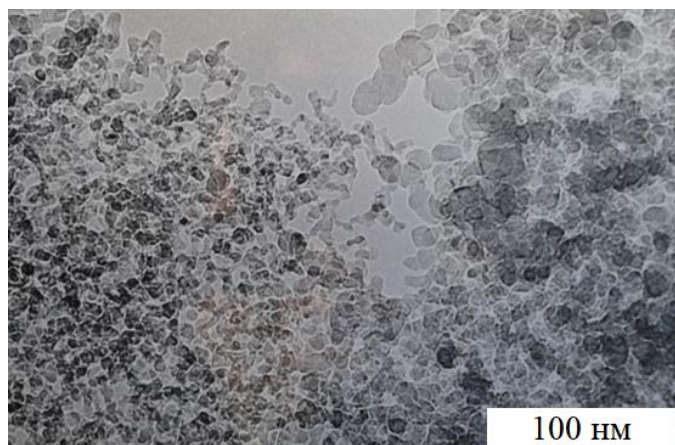


Рисунок 5.9. Область образца, очищенного от неалмазных форм углерода.

На Рисунке 5.10 область образца со скоплением частиц с преимущественным размером около 10 нм. Но, как получено в эксперименте, часть алмазных частиц достигает и существенно больших размеров, по сравнению со средним. На Рисунке 5.11 – пример алмазной частицы в продуктах детонации с размером близким к 30 нм.

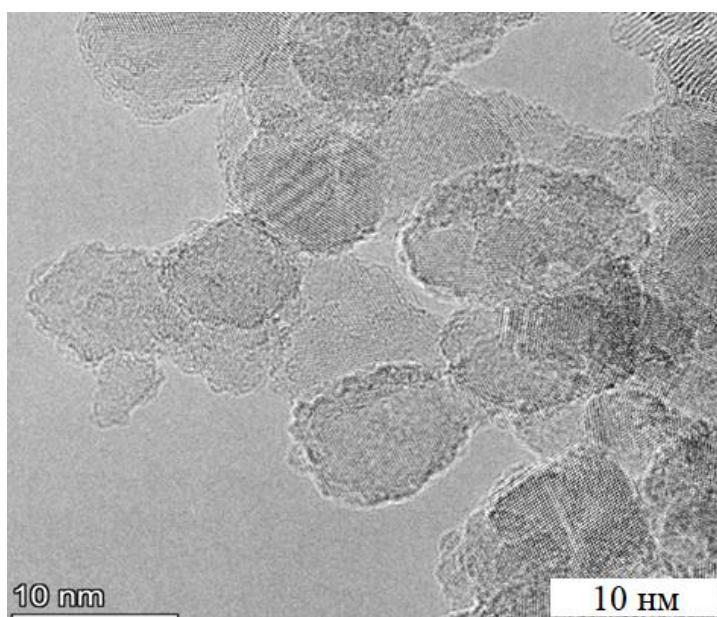


Рисунок 5.10. Скопление алмазных частиц с преимущественным размером около 10 нм.

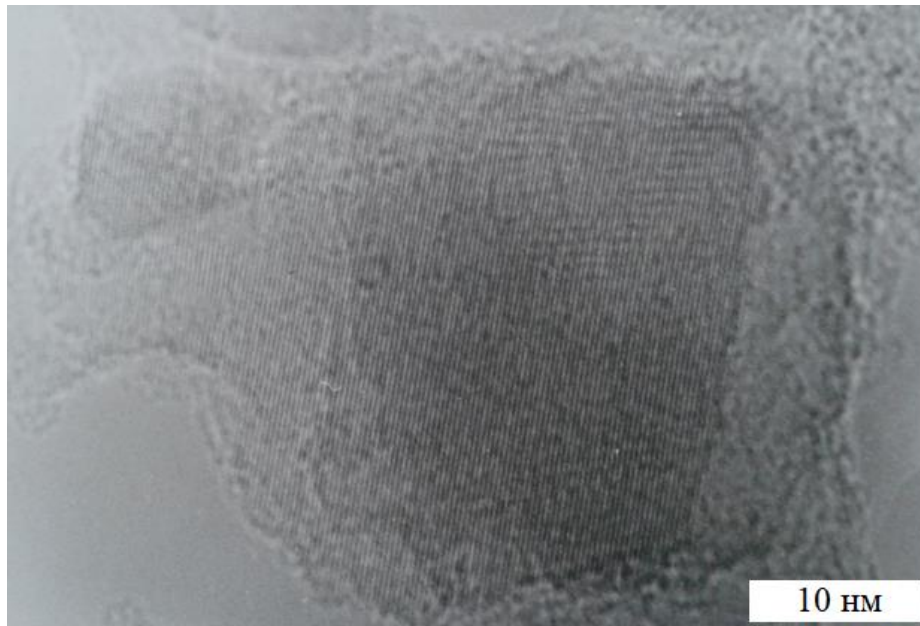


Рисунок 5.11. Пример относительно крупной алмазной частицы неправильной формы в продуктах детонации сплава Т/Г с добавкой алюминия.

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 5.8, требуют объяснения.

Считая, что снижение температуры плавления алмазных частиц, состоящих из десятков тысяч и сотен тысяч атомов, по сравнению с крупными кристаллами, несущественно [*Bagge-Hansen et al.*, 2019; *Bastea S.* 2017, 2018], рассмотрим, как может происходить рост частиц алмаза в кристаллическом состоянии, чтобы получить наблюдаемые преимущественные размеры частиц.

Во фронте детонации за счет высоких температур и интенсивных конвективных струй относительные скорости частиц очень существенны [*Anisichkin et al.*, 2002]. В момент соударения частиц атомы в месте контакта достигают максимального отклонения от положений равновесия, и если не происходит перестроения кристаллических решеток, то кинетическая энергия переходит в энергию фононов [*Анисичкин*, 1991, 1993].

Так как для слияния частиц необходимы поперечные смещения атомов в месте контакта, будем рассматривать только поперечные оптические (ТО) и поперечные акустические (ТА) фононы. На Рисунке 5.12 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 влияют на поведение кристаллов алмаза при столкновении. Будем рассматривать эволюцию только коротковолновых фононов, в которых максимально относительно смещение соседних атомов, что и может привести к перестройке и объединению кристаллических решеток. 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 3.657\AA , а кратчайшее расстояние между атомами равно 1.54\AA).

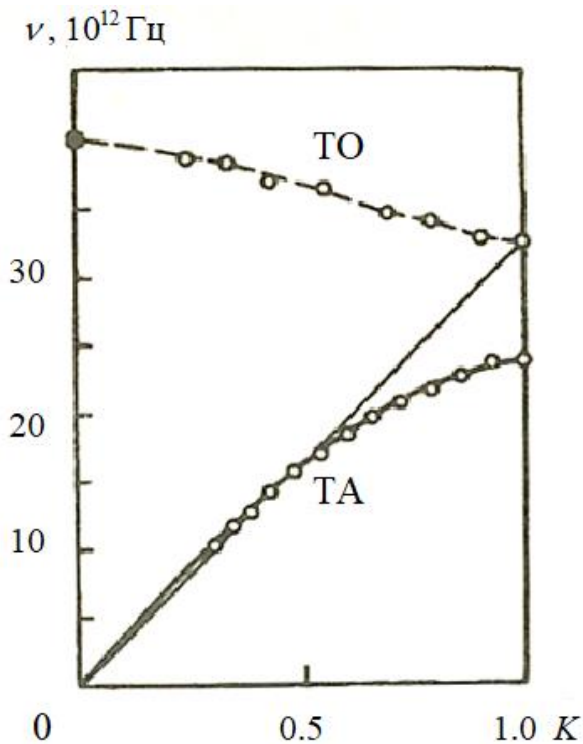


Рисунок 5.12. Экспериментальные дисперсионные зависимости частот $\nu = \omega/2\pi$ оптических и акустических фононов от волнового вектора K [Киттель, 1978].

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

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

явление эффектом жидкой поверхности – LSE (Liquid Surface Effect). Благодаря LSE - эффекту, частиц алмаза соответствующего размера в продуктах взрыва будет меньше, чем частиц других размеров. С другой стороны, в случаях, когда в результате интерференции стоячих волн и отраженных акустических колебаний смещение атомов в месте соударения будет минимальным, частицы алмаза проявят эффект твердой поверхности – SSE (Solid Surface Effect), то есть слияния не произойдет, и частица сохранит свой размер. Очевидно, что частиц таких размеров в продуктах взрыва будет относительно больше.

На Рисунке 5.13 приведен пример интерференционной зависимости от размеров частиц амплитуд поперечных смещений атомов в месте соударения. Расчеты выполнены при некоторых упрощениях, вызванных, в том числе недостатком данных об упругих свойствах кристаллов алмаза. Так как зависимость периодически повторяется, то одной и той же интерференционной картине соответствуют разные размеры частиц и разные выделенные, стабильные размеры. Выделенные размеры соответствуют тем случаям, когда абсолютные и относительные смещения атомов будут минимальны (штриховые линии на Рисунке 5.13). Поэтому выделенными будут два набора размеров частиц:

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

$$(\text{или } D_{m1} \approx 1\text{нм} + 3.7\text{нм} \cdot k \text{ и } D_{m2} \approx 2.6\text{нм} + 3.7\text{нм} \cdot k \quad (k = 0, 1, 2, \dots).)$$

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

$$D_{m3} \approx 18; 27; 34 \text{ Å}$$

$$(\text{или } D_{m3} \approx 1.8; 2.7; 3.4 \text{ нм.})$$

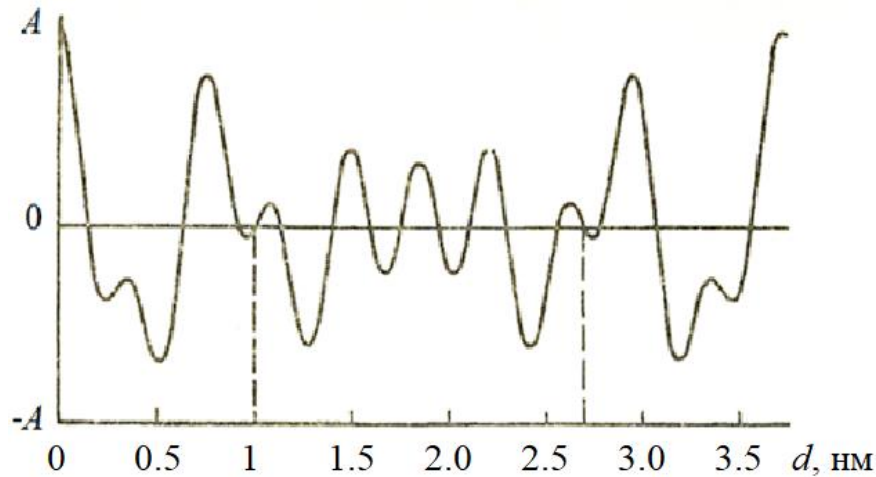


Рисунок 5.13. Интерференционная зависимость от размеров частиц амплитуд поперечных смещений атомов в месте соударения частиц. Штриховые линии – расчетные выделенные размеры частиц.

На Рисунке 5.8 и на Рисунке 5.14 расчетные выделенные размеры показаны вертикальными штриховыми линиями. Видно, что в приведенных примерах получается удовлетворительное соответствие рассчитанных наиболее устойчивых размеров и наблюдаемых в эксперименте. Однако не всегда выделенные размеры обнаруживаются при снятии кривых распределений. Кроме того, два близких выделенных размера могут при суммировании давать максимум экспериментальной кривой в некотором промежуточном положении. Тем не менее, найденные из нескольких десятков экспериментальных распределений по размерам устойчивые размеры частиц, приведенные на гистограмме Рисунок 5.14, достаточно хорошо совпадают с расчетными выделенными размерами (штриховые линии). (Распределения частиц алмаза по размерам для разных составов ЭМ получены методом SAXS - малоуглового рассеяния рентгеновских лучей В.Н. Коломийчуком.) Отклонения расчетных значений выделенных размеров для малых частиц влево и для больших вправо может объясняться изменением усредненных расчетных значений постоянной решетки a с изменением размеров частиц из-за вклада «разрыхлённых» поверхностных, неалмазных слоев в значение a . (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 больших кристаллов алмаза равна 3.51 г/см^3 .)

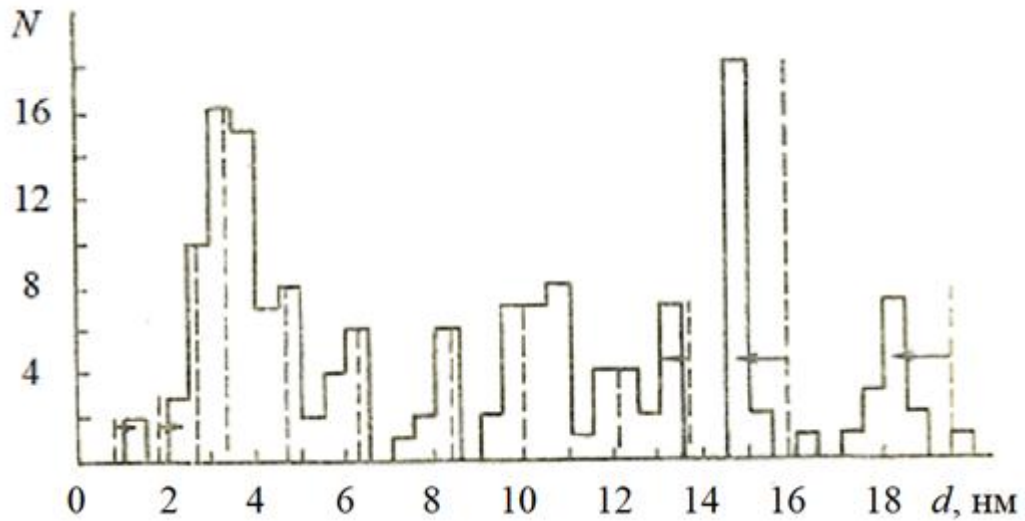


Рисунок 5.14. Распределение по размерам более часто встречающихся размеров частиц наноалмаза. Штриховыми линиями показаны расчетные положения устойчивых размеров алмазных наночастиц.

В алмазной решетке три взаимно перпендикулярных направления $[100]$ равноправны, поэтому наиболее вероятные размеры частиц НА в трех измерениях должны быть преимущественно близкими к выделенным. При увеличении в 2×10^6 раз отдельно различимые частицы алмазного порошка, как оказалось, действительно имеют округлую или слегка вытянутую форму с размерами, близкими к выделенным. (Возможно, более коротко и точно было бы называть выделенные размеры «магическими», но такое название уже закреплено за кластерами определенных устойчивых размеров [*Wang, et al.*, 2008].)

Кроме рассмотренных крайних случаев взаимодействия частиц алмаза возможно их слипание без коалесценции с образованием поликристаллов, разветвленных структур – фракталов [*Ершов, Куперитох, 1990*].

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

Следует иметь в виду приближенный характер результатов и то, что на процесс синтеза алмаза влияют также температура, давление, время их существования, концентрация свободного углерода и динамика его выделения, химический состав среды, а также оболочка алмазных частиц из химически связанных атомов водорода, препятствующих проявлению эффекта жидкой поверхности, и, возможно, другие факторы.

(Первое, более полное изложение модели твердофазной коалесценции алмазных частиц в работе [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.*]).

Примечание: Следует отметить, что независимо от разработки и публикации приведенной выше «фононной» модели твердофазной коалесценции алмазных частиц [*Анисичкин*, 1991, 1993] появились работы, 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 сильные волны сжатия и разрежения амплитудой до 30 ГПа, способствующие перестроению их кристаллических решеток и объединению».

5.4. Компактирование алмазных нанопорошков

Основываясь на полученных результатах большой практический интерес представляет увеличение размеров алмазных частиц и получение компактов из частиц наноалмаза (НА), которые могут иметь более широкие области применения.

Благодаря малому среднему размеру частиц НА образующегося из углерода, входящего в состав молекул ЭМ (≈ 5 нм), можно предполагать при компактировании порошков НА образования более мелкозернистой и однородной структуры, чем в случае алмазных порошков с размером зерен 1-100 мкм [Ahrens, Potter, 1988].

Возможность образования нанокристаллических керамик проверена в [Kondo, Sawai, 1990], где изложены результаты компактирования порошков бимодального распределения частиц по размерам (смесь частиц ≈ 50 -60 нм и ≈ 0.4 -0.5 мкм). Но использование при этом методов нагружения, характерных для компактирования относительно более крупных алмазных частиц, приводило к графитизации образцов из наночастиц.

В предыдущих разделах рассмотрены параметры инициирующей ударной волны (УВ) и характеристики среды, обуславливающие рост алмазных частиц во фронте детонации в твердом кристаллическом состоянии. И получено, что объединению частиц (твердофазной коалесценции) способствуют коллективные колебательные эффекты в энергично сталкивающихся нанокристаллах алмаза [Анисичкин, 1991, 1993]. Такое понимание процесса роста и «слипания» алмазных частиц дало основание предположить, что алмазные наночастицы могут объединять кристаллические решетки и в других процессах, когда обеспечены многократные взаимодействия, высокоскоростные столкновения частиц. (Возможно, этим объясняется необычная прочность алмазных конгломератов в продуктах взрыва [Krüger, et al., 2005].)

В [Лин и др., 1995; Скоков и др., 1998] сообщалось, что при давлении в УВ амплитудой 8-20 ГПа из НА получены поликристаллы размером до 300 мкм, но данные об их внутренней структуре и прочностные характеристики не приведены. При этом механизм возрастания размеров отдельных алмазных частиц, как и в разделе 5.4, «объясняется коалесценцией кластеров с возбужденными кристаллическими решетками».

При предельно узкой ширине фронта УВ, как получено выше в разделе 5.1.1, велик градиент массовых скоростей. Частицы в ударном фронте сталкиваются с большими относительными скоростями, что и должно приводить к их твердофазной коалесценции.

Далее приводятся результаты учета особенностей такого механизма роста алмазных частиц в процессах ударно-волнового компактирования НА.

Отличие свойств НА от крупнозернистых порошков алмаза заключается в малых размерах частиц. В частности, это высокая пористость образцов (статическим прессованием при давлении до 10 кг/см^2 начальную плотность не удастся повысить более 1 г/см^3), большое содержание примесей на поверхности частиц [Верещагин и др., 1990; Долматов, 2001; Кулакова, 2004] и в решетке алмаза, в частности азота [Christenson et al., 2022]. Кроме того, частицы НА успевают полностью прогреться, из-за малого размера, за время нарастания давления в УВ [Kondo, Sawai, 1990], и, поэтому не могут компактироваться через плавление только поверхности, как относительно более крупные алмазные частицы.

Низкая начальная плотность порошков НА приводит к более высокой температуре ударного сжатия, при сравнимых давлениях в более плотных образцах. При этом следует учитывать, что температура компакта после сжатия УВ близка к остаточной температуре и поэтому не должна быть выше $\approx 2000 \text{ К}$, чтобы не произошло графитизации образцов. Оценки показали, что при исходной плотности НА $\approx 1 \text{ г/см}^3$ давление в УВ не должно превышать 10-15 ГПа [Ahrens, Potter, 1988; Kondo, Sawai, 1990].

Как показано в предыдущих разделах, для объединения, твердофазной коалесценции алмазных частиц не обязательна высокая температура, достаточно энергичного и жесткого столкновения частиц, чтобы возбудить колебательные процессы в их алмазных кристаллических решетках. Но примеси на поверхностях алмазных частиц препятствуют такому процессу, которые, следовательно, необходимо максимально возможно удалять.

При размере частиц НА ≈ 5 нм, около трети атомов углерода находится на поверхности частиц. Поэтому и массовое содержание примесей на поверхности алмазных частиц существенно для НА прошедшего кислотную очистку. По данным элементного анализа масса различных примесей доходит до 15-20%. (Состав исходного до термовакуумной очистки НА по массе следующий: углерод - 84%, водород – 1.5%, азот – 1.6%, различные несгораемые примеси - 1%, кислород - остальное. В основном, это остатки использованных при очистке кислот и также вода. Основная часть примесей не удаляется просушиванием порошка НА на воздухе или вакуумированием при комнатной температуре, необходим нагрев в вакууме до $\approx 800-1000$ К. (Например, при вакуумировании без нагрева образец теряет около 2%, при повышенной температуре потеря массы возрастает до $\approx 10-12\%$.) В проведенных экспериментах температура постепенно повышалась в течение нескольких часов, для избежания «вскипания» порошка и засасывания его в вакуумный насос. После такой очистки на открытом воздухе НА набирает около 1.5-2% массы, приблизительно то, что удаляется при вакуумировании без нагрева (предположительно, адсорбированная из воздуха вода). Такую «жесткую» предварительную очистку порошков НА проводили для всех использованных для компактирования образцов.

Для проведения экспериментов выбрана схема контакта ЭМ и ампулы с НА через тонкую прокладку (Рисунок 5.15). С целью длительного удержания высокого давления и постепенной разгрузки компакта заряд ЭМ и ампулу заключали в массивную металлическую оболочку. Такая постановка опытов также обеспечивала многократное отражение УВ от внутренних поверхностей ампулы в образец НА и, следовательно, многократные энергичные столкновения соседних алмазных нанокристаллов. Также достигалось давление компактирования при температуре, меньшей, чем при однократном ударном сжатии до того же давления (без плавления частиц).

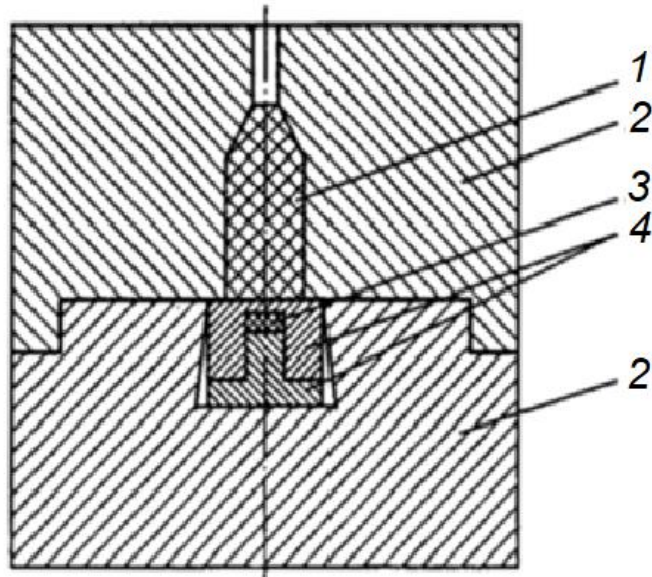


Рисунок 5.15. Сборка для компактирования НА:

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

В результате экспериментов получены фрагменты компактов размером от нескольких микрон до 1 мм (Рисунки 5.16 и 5.17). Видимая поверхность частиц ровная, без дефектов, сколы остроугольные, при увеличении на поверхности некоторых частиц видна слоистая структура, образовавшаяся, вероятно, из-за однонаправленного действия УВ на образец. При изучении на оптическом микроскопе видно, что частицы слабо просвечивают красноватым светом.

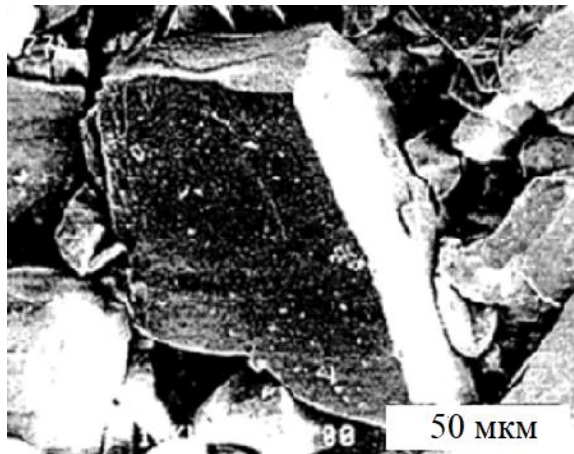


Рисунок 5.16. Фрагменты компакта НА, полученного при детонации сборки, показанной на Рисунке 5.15.

Средняя плотность массы частиц, измеренная на гелиевом пикнометре, около 3.05 г/см^3 , что близко к плотности кристаллических частиц исходного НА. По прочности осколки компакта в среднем соответствуют алмазам марки АС2. Следов графитизации в полученных компактах не обнаружено.

Часть фрагментов компакта, очевидно, не имеют и внутренних дефектов, которые были бы видны на поверхностях изломов (Рисунок 5.17), и можно предположить, имеют более высокую плотность, чем в среднем.

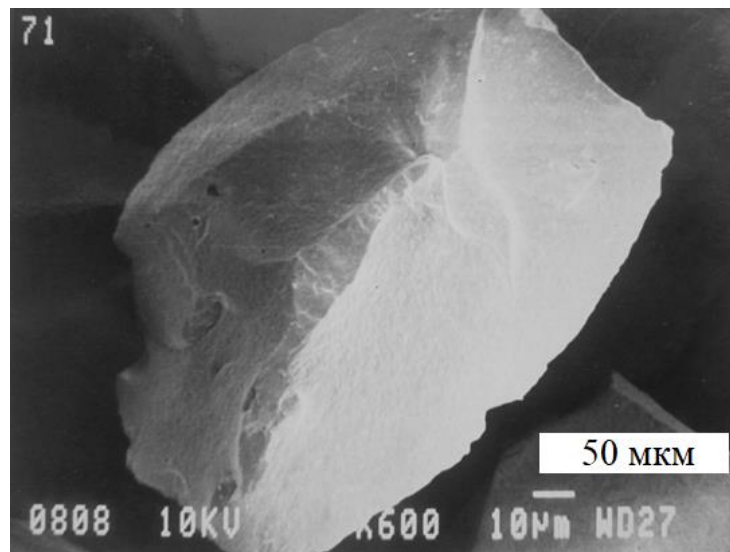


Рисунок 5.17. Фрагмент компакта НА, полученного при детонации сборки, показанной на Рисунке 5.15.

Для проверки влияния градиента и продолжительности удержания высокого давления были проведены опыты, когда в сборке, показанной на Рисунке 5.15, не было верхней металлической части, предохраняющей продукты детонации ЭМ от быстрого разлета. Благодаря этому, время до прихода волны разрежения уменьшается от нескольких десятков (для сборки, приведенной на Рисунке 5.15) до нескольких микросекунд, уменьшается и число падающих и отраженных УВ в образце. Полученные фрагменты компакта меньшего размера, пористые и существенной прочностью не обладают (Рисунок 5.18).

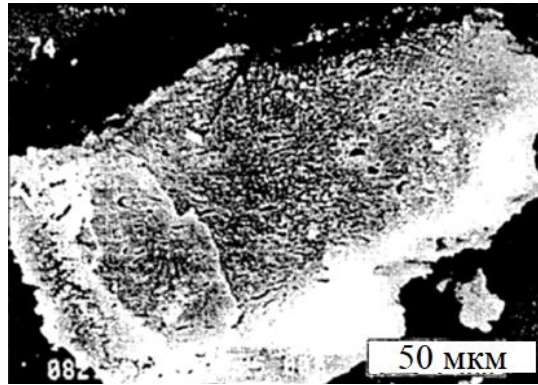


Рисунок 5.18. Фрагменты компакта НА, полученного в сборке, без верхней части металлической оболочки.

При добавке прессованного порошка НА (плотность $\approx 1 \text{ г/см}^3$, размер частиц 0.01-0.1 мм) в прессованные заряды окфола (95% октоген, 5% воск) образования прочного компакта также не происходило (Рисунок 5.19), что, предположительно, частично связано с однократностью ударного сжатия..

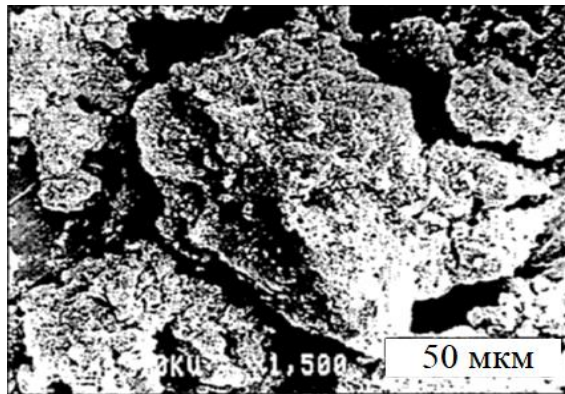


Рисунок 5.19. Очищенные продукты детонации прессованной смеси окфол/НА 93/7.

Но, при изучении полученных в таких опытах образцов методом рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-ЗМ заметно уменьшение ширины дифракционного пика, [111] алмаза в ≈ 1.5 раза, что может объясняться перекристаллизацией НА до размеров когерентного рассеяния рентгеновских лучей ($\approx 20\text{-}30 \text{ нм}$).

Полученные результаты говорят о том, что при ударно-волновом сжатии получение прочных компактов из наночастиц возможно без образования жидкой фазы. При этом благодаря малым размерам частиц нет областей повышенной температуры на границах частиц и их локального поверхностного плавления, на чем обычно основывается компактирование

мелкозернистых материалов. Таким образом, рассмотренный процесс можно назвать импульсным «спеканием» алмазного порошка без подплавления, в котором температура и давление создаются серией УВ. При этом механизм образования компакта может заключаться в фононных возбуждениях и рекомбинации алмазных решеток соседних частиц при высоком градиенте скоростей частиц в ударных волнах.

5.5 Термодинамическая устойчивость ультрадисперсной алмазной фазы

Существенная часть результатов по процессам во фронте детонационной волны, полученных в предыдущих разделах, основывается на анализе сохраненных и очищенных продуктов взрыва. Но во взрывной камере [Мальков, 1994; Мазанов, 2004], со временем, при химической и тепловой обработке свойства, характеристики углеродосодержащих продуктов, НА могут заметно меняться. Поэтому необходимо оценить возможное влияние этих факторов на результаты.

Свойства относительно крупных кристаллов алмаза, в том числе при высоких давлениях и температурах, достаточно полно изучены [Курдюмов, Пилянкевич, 1978; Киттель, 1978; Анисичкин, 1984]. Метастабильное состояние алмаза в известных пределах устойчиво. Обратимые переходы алмаз-графит рассмотрены, например, в [Huang, 2007]. Для алмазных кластеров в [Winter, Ree, 1998].

В работе [Ставер и др., 1984] приведены результаты исследований нанопорошков алмаза, их свойств методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. В настоящей работе исследуется термодинамическая устойчивость дисперсных алмазов (НА).

Рассмотрим бездефектный кристалл алмаза, находящийся в контакте с другой фазой углерода - графитом. Так как температура Дебая Θ алмаза высока ($\Theta = 2230$ К [Кикоин (под ред.), 1976]), воспользуемся приближением Дебая, которое при низких температурах ($T \ll \Theta$) достаточно хорошо

описывает термодинамические свойства твердого тела. Согласно [Киттель, 1978], полная энергия фононов в решетке алмаза:

$$E = 3 \int_0^{\infty} D(\omega) n(\omega) \hbar \omega d\omega$$

или по Дебаю:

$$E \approx 58.5 N (T/\Theta)^3 kT, \quad T \ll \Theta. \quad (5.7)$$

Здесь $D(\omega)$ — функция плотности фоновых состояний; $n(\omega)$ - функция распределения фононов по частотам.

В дальнейшем рассматриваем только фононы с высокой энергией (коротковолновые фононы). По Дебаю, число фононов в кристалле, имеющих энергию $\hbar\omega$ и выше, будет:

$$n_{\phi} = 9N \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_x^{\infty} \frac{x^2}{e^x - 1} dx, \quad x = \frac{\hbar\omega}{kT}.$$

Учитывая, что в данном случае $e^x \gg 1$, получим:

$$n_{\phi} \approx 9N \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \frac{x^2}{e^x}. \quad (5.8)$$

Так как рассматриваются бездефектные частицы алмаза при $T \ll \Theta$ можно считать [Киттель, 1978], что время установления в них термодинамического равновесия $\tau \approx l/v_s$, где l - размер частицы; $v_s \approx 10$ км/с - скорость звука в алмазе. Приблизительно $l \approx 2\sqrt[3]{N}\text{Å}$, а $\tau \approx 2\sqrt[3]{N} 10^{-14}$ с. Тогда число фононов, приобретающих в течение 1 с энергию $\hbar\omega$ и выше, находим по выражению $\eta = n_{\phi}/\tau$. Пусть энергия фонона $\hbar\omega$ (обозначим как $\epsilon_{\text{вых}}$) так велика, что при поглощении атомом углерода, находящимся у границы раздела фаз, ее достаточно для разрыва связи в решетке алмаза и перехода атома в более стабильную фазу углерода - графит, Поскольку число атомов, находящихся на поверхности кристалла алмаза, близкого к сферической

форме, $N_{\text{пов}} \approx 5N^{2/3}$, то в течение секунды покинет решетку алмаза число атомов:

$$\Delta N \approx 2 \times 10^{15} \sqrt[3]{N} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \frac{x^2}{e^x}.$$

Отсюда получаем дифференциальное уравнение распада алмазной частицы:

$$-\frac{dN}{dt} = A\sqrt{N}, \quad (5.9)$$

$$A = 2 \times 10^{15} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \frac{x^2}{e^x}. \quad (5.10)$$

Решение (5.9) приводит к следующему закону распада алмазной наночастицы:

$$N = \left(N_0^{2/3} - \frac{2}{3}At\right)^{3/2}, \quad (5.11)$$

где N_0 — начальное число атомов в кристалле; t - время в секундах. Энергия кристалла, согласно (5.7), пропорциональна числу атомов, поэтому при уменьшении их с N_0 до некоторого N_k всей энергии единичного кристалла будет уже недостаточно для сообщения в результате флуктуации даже одному атому энергии, необходимой для выхода из решетки алмаза. Из сказанного следует связь между энергией выхода $\varepsilon_{\text{вых}}$ и конечным устойчивым числом атомов N_k , в изолированном кристалле:

$$\varepsilon_{\text{вых}} \approx 58.5 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 kTN_k. \quad (5.12)$$

В окружающей алмазный кристалл среде - графите скорость звука существенно меньше, структура её разупорядочена и, следовательно, значительно больше время установления термодинамического равновесия или появления флуктуаций в системе алмаз - графит в целом. Но, с другой стороны, хотя и более редкое, чем в алмазе, появление высокоэнергетических фононов в графите с импульсом, направленным в алмазную решетку, может переводить атомы углерода графита в структуру алмаза.

Следовательно, частицы алмаза, имеющие размер больше критического для данной температуры и граничащие с графитом, могут со временем распадаться. Но, в свою очередь, меньшие кристаллы алмаза 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.

На Рисунке 5.20 приведены полученные методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей распределения частиц алмаза по размерам. Видно, что не существуют частицы с размерами менее 25 \AA (2.5 нм). Если это не является результатом очистки НА и методики измерений, то наличие минимального размера частиц может быть, частично, обусловлено как результат равновесия описанных выше противоположно направленных процессов.

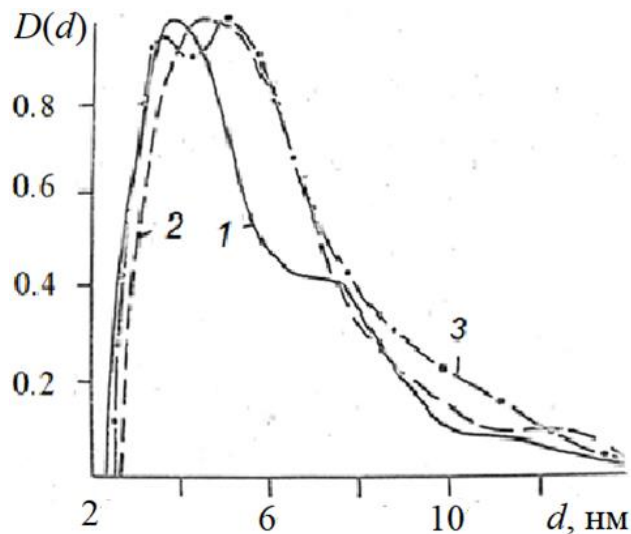


Рисунок 5.20. Изменение распределения частиц по размерам со временем хранения образцов и от температуры.

Необходимо отметить также, что полученные результаты описывают термодинамическую устойчивость единичного, бездефектного кристалла, включенного в решетку графита. В реальном продукте, кроме алмазной и графитовой фаз углерода, присутствует аморфный и другие фазы углерода, а также до $\approx 15\%$ различных примесей. Кроме того, в [Ставер и др., 1984]

предполагается, что частицы алмаза могут содержать поры и иметь рыхлую не алмазную поверхность. Это значительно усложняет картину, о чем, в частности, свидетельствуют приведенные ниже результаты.

Исследование НА, выделенных из продуктов детонации в различные моменты времени, показало, что распределение частиц НА по размерам в продукте изменяется со временем. На Рисунке 5.20 кривая 1 соответствует распределению по размерам частиц НА, выделенных из продукта 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. Видно, что несколько возрос со временем минимальный размер частиц, возможно, за счет роста из графитовой фазы.

Также, возможно, за счет объединения решеток «слипшихся» частиц алмаза увеличилось число более крупных частиц размером $\sim 4 - 5$ нм.

Известно, [Курдюмов, Пилянкевич, 1978], что температура начала заметной графитизации природных и синтетических алмазов составляет $\sim 1800 - 2300$ К. Температура графитизации наноалмаза, находящегося в контакте с графитом, может отличаться. Получено, что первоначально содержащий 74 % НА продукт после прокаливания в течение 30 мин. в вакууме при 1300 К содержал 66 % НА (для удаления летучих примесей перед прокаливанием продукт 2 часа сушился на воздухе при $T \sim 450$ К).

Используя эти данные, а также формулы (5.10), (5.11), (5.12), можно оценить величину энергетического барьера; получается $\epsilon_{\text{вых}} \approx 5.6$ эВ. Для сравнения - энергия связи между атомами углерода в кристалле алмаза равна 7.3 эВ [Киттель, 1978].

Таким образом, следует, что нанопорошки алмаза являются сложными объектами исследования и их свойства заметно отличаются от алмазов, исследованных ранее. Полученные результаты также позволяют понять некоторые качественные особенности поведения НА при различных условиях. Расчеты также дают возможность оценить размеры относительно

устойчивых частиц наноалмаза, а также величину энергетического барьера для перехода алмаз - графит.

Но, с другой стороны, сделанные оценки позволяют считать, что незначительные изменения характеристик углеродосодержащих продуктов при хранении и дальнейшей обработке не существенно влияют на результаты их анализа.

5.6. Обсуждение результатов. Выводы

Полученное из экспериментальных данных и их теоретического анализа утверждение о том, что алмазные частицы возникают непосредственно за фронтом УВ, потребовало пересмотра условий и механизма роста алмазных наночастиц. Давление и температура среды за фронтом инициирующей УВ в детонирующем ЭМ, как показали расчеты и сравнение с известными данными, оказались заведомо в области стабильности твердой кристаллической фазы углерода, что делает не обязательным их рост за счет жидкофазной коалесценции, как считалось ранее, и потребовало других объяснений.

В доказательство получены экспериментальные данные, подтверждающие, что частицы НА, образующегося при детонационном разложении ЭМ, могут расти в твердом кристаллическом состоянии за счет объединения.

Предложенный механизм роста и объединения алмазных частиц коллективными колебательными эффектами при столкновениях частиц объясняет их быстрый рост и обнаруженные выделенные, более стабильные размеры алмазных наночастиц в продуктах детонации и в продуктах ударно-волнового разложения органических веществ. При этом более высокие температуры детонации способствуют образованию более крупных, в среднем, частиц.

Применение «фононной» модели роста алмазных частиц в твердом состоянии также оказалось успешным в понимании и в приложении к задаче компактирования НА.

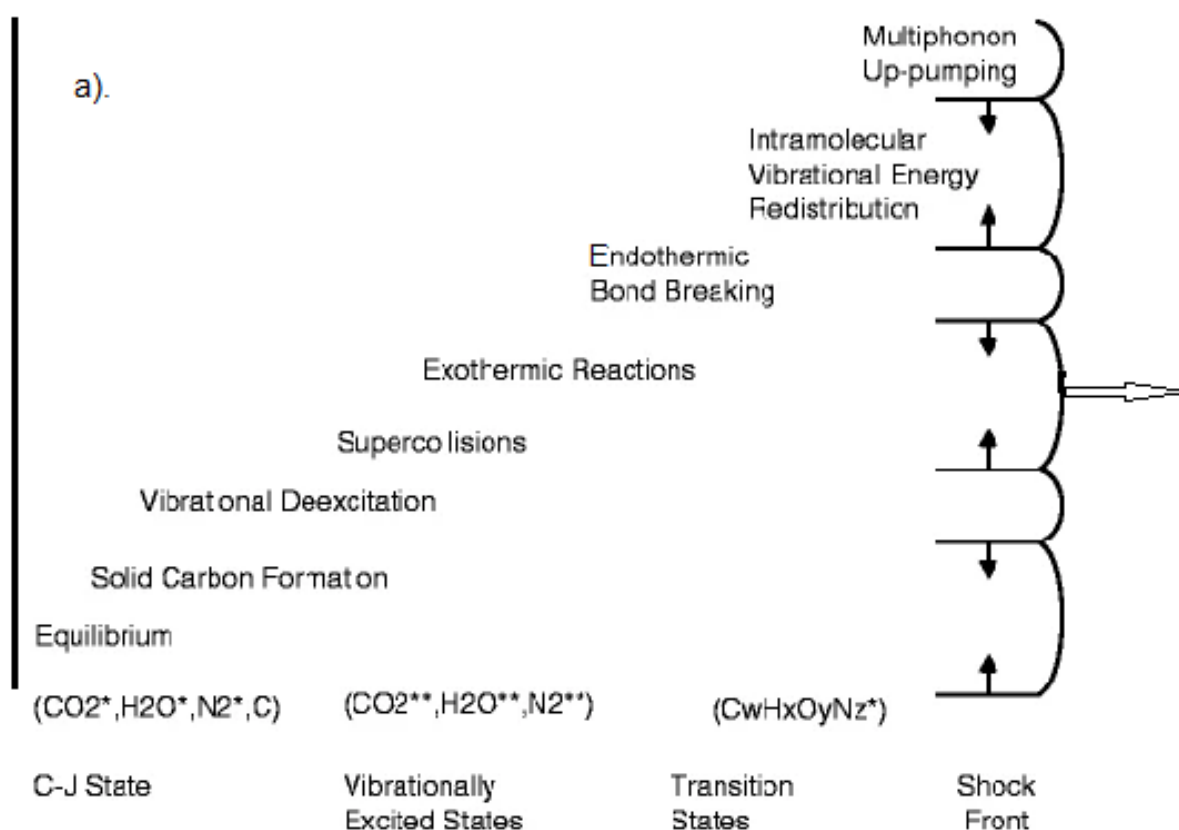
В работе [Purohit., Velizhanin, 2021] теоретически рассмотрен рост углеродных частиц, как за счет коагуляции, так и прилипанием более мелких частиц (*Ostwald ripening*). В настоящей работе получено, что при детонации ЭМ быстрый рост алмазных частиц обеспечивается, в основном, объединением.

По результатам Главы 5 можно сделать следующие практические выводы:

- Для образования и роста частиц НА при детонационном и ударно-волновом разложении органических веществ не обязательно промежуточное газообразное или жидкое состояние углерода.
- Для получения алмазных компактов ударно-волновыми методами необходима очистка порошка НА от примесей, многократное прохождение через среду УВ и последующее плавное снижение давления в образце.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К настоящему времени наиболее известна и применяется кинетика, по которой детонационное разложение органических ЭМ завершается образованием углеродных частиц, например [Tarver, 2018] (Схема а).



а). Последовательность стадий детонационного разложения органических ЭМ [Tarver, 2018].

Основные результаты исследования

В наших исследованиях сочетание метода «меченых» атомов и образование алмазной фазы, как своеобразной метки времени, показало уникальную информативность в изучении процессов детонации и ударно-волнового разложения веществ. В результате установлен адекватный экспериментальным данным механизм детонации органических

Последовательность основных стадий детонационного разложения мощных органических ЭМ.

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 частичное образование неалмазных фаз.

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.

Механизм роста алмазных частиц в детонационном и ударном фронте.

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 объединения и роста наночастиц алмаза 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

Исследования детонационных процессов в мире проводятся в течение столетия. Но до последнего времени превалировали не вполне обоснованные представления о механизме детонационного разложения ЭМ. Поэтому перспективно развитие теории кинетики детонационных реакций с учетом установленного в Диссертационной 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 высоких давлениях и температурах и при больших градиентах давлений и массовых скоростей в ударных волнах.

В экспериментальном плане представляется целесообразным дальнейшая детализация процессов детонационного разложения ЭМ введением изотопов, «меченых» атомов, 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.

Предложенный и апробированный метод компактирования алмазных порошков в твердом кристаллическом состоянии может быть полезен и при компактировании других материалов.

Полученное в результате проведенных исследований знание о начале и ходе детонационных процессов может быть полезно при конструировании молекул более эффективных ЭМ, ЭМ менее чувствительных к ударно-волновым воздействиям, более безопасных.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 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., Гадьяк 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 ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

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.

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. - 2002. - P. 167-174.

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

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., Bastea S., Hammons J. A., Nielsen M. H., Lauderbach L. M., Hodgins R.L., Pagoria P., May C., Aloni S., Jones A., Shaw W. L., Bukovsky E. V., Sinclair N., Gustavsen R. L., Watkins E. B., Jensen B. J., Dattelbaum D. M., Firestone M. A., Huber R. C., Ringstrand B. S., Lee J. R. I., van Buuren T., Fried L. E., Willey T. M. Detonation synthesis of carbon nano-onions via liquid carbon condensation // *Nature Communications*. - 2019. - 10:3819. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11666-z>.

Bagge-Hansen M., Lauderbach L., Hodgins 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.

Bastea S. Detonation Thermochemistry: From Equation of State to Kinetic Modeling / In: Sixteenth International Detonation Symposium. Cambridge, Maryland. 2018. P. 515-524.

Bastea S. Nanocarbon condensation in detonation. // *Scientific Reports.* - 7:42151/ DOI: 10.1038/srep42151. 2017.

Batsanov S, Osavchuk A. N., Naumov S. P., Gavrilkin S., Leskov A. S., Mendis B., Beeby A., Batsanov A. Novel synthesis and properties of hydrogen-free detonation nanodiamond // *Materials Chemistry and Physics.* - 2018. – V. 216. – P. 120–129.

Bloomquist D. D., Duvall. G. E., Dick J. J. Electrical response of a bimetallic junction to shock compression // *Journal of Applied Physics.* – 1978. – V. 50. – P. 4838.

Bundy, F. P. et al. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through // *Carbon-1994.* - 1996. - V. 34. - P. 141-153.

Christenson J. G., Fried L. E., Bastea S., Nielsen M. H., Willey T. M., Bagge-Hansen M. The role of detonation condensates on the performance of 1,3,5-triamino-2,4, 6-trinitrobenzene (TATB) detonation // *J. Appl. Phys.* - 2022. - V. 132. - P. 095901.

Dattelbaum D. M, Watkins E. B, Firestone M. A, Huber R. C, Gustavsen R. L., Ringstrand B. S, Coe J. D., Podlesak D., Gleason A. E, Lee H. J, Galtier E., Sandberg R. L. Carbon clusters formed from shocked benzene // *Nat Commun.* - 2021. - Sep 1; 12(1): 5202. - doi: 10.1038/s41467-021-25471-0. PMID: 34471110; PMCID: PMC8410786.

Davis L. L., Brower K. R. Shock-initiation chemistry of nitroarenes / *Shock Compression of Condensed Matter-1997.* - The American Institute of Physics. - 1998. - P. 699-702.

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

Dick R. D. Shock Wave Compression of Benzene, Carbon Disulfide, Carbon Tetrachloride, and Liquid Nitrogen // J. Chem. Phys. – 1970. - V. 52. - No. 12 6021.

Dobratz, B.: Detonation and combustion of explosives: A selected bibliography. / In: Eleventh International Detonation Symposium. Office of Naval Research, Snowmass. - 1998. - ONR 33300-5. - P. 1101-1110.

Dolmatov V. Y., Shenderova O. (Scientific Editors). Detonation Nanodiamonds and Related Materials. Bibliography Index.: - 2003. - St. Petersburg. Russia.

Donnet J. B., Fousson E., Wang T.K., Samirant M., Baras C., Johnson M. P. Dynamic synthesis of diamonds // // Diamond & Related Materials. – V. 9. - 2000. – P. 887-892.

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.

Firestone, M. et al. Structural evolution of detonation carbon in composition B by X-ray scattering. AIP Conf. Proc. – 2017. – 1793. - 030012.

Gilev S. D., Trubachev A. M. Study of Physical-Chemical Transformations in Detonation Wave by the Electric Conductivity Method / 12th Symposium (Intern.) on detonation, August 11-16, San Diego, CA. - 2002. - ONR 333-05-2. 2005. P. - 240-248.

Grandvist C. G., Buhrman R. A. Statistical model for coalescence of islands in discontinuous films // *Applied Physics Letters*. - 1975. – V. 27. – P. 693-694.

Greiner, N. R., Phillis D. S., Johnson J. D., and Volk F. Diamonds in Detonation Soot // *Nature*. - 1988. V. - 333. P. - 440-442.

Gustavsen, R. et al. Time resolved small angle X-ray scattering experiments performed on detonating explosives at the advanced photon source: Calculation of the time and distance between the detonation front and the x ray beam // *J. Appl. Phys.* – 2017. – P. 121.

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.

Huang, J. In situ observation of quasimelting of diamond and reversible graphite-diamond phase transformations // *Nano Lett.* - 2007. - V. 7. P. – 2335-2340.

Huber R. C., Watkins E. B., Velizhanin K. A., et al. Time resolved small X-ray Scattering Measurements of Carbon Coagulation for Normal and Reflected Wave Detonations. In: *Sixteenth International Detonation Symposium*. Cambridge, Maryland. - 2018. - P. 114-121.

Kadau K., Germann T. C., Lomdahl P. S., Holian B. L. Microscopic View of Structural Phase Transitions Induced by Shock Waves // *Science*. - 2002. - V. 296. - P. 1681-1684.

Kato, Y., Mori, N., Sakai, H., Tanaka, K., Sakurai, T., Hikita, T.: Detonation temperature of nitromethane and some solid high explosives / In: *Eighth Symposium (International) on Detonation*, Naval Surface Weapons Center NSWC MP 86-194, Albuquerque. – 1985. - P. 558–566.

Kondo K., Sawai S. Fabricating nanocrystalline diamond ceramics by a shock compaction method // *J. Amer. Ceram. Soc.* - 1990. - V. 73. - N. 3. - P. 1983-1991.

Kondratyev A. M., Rakhel A. D. Melting Line of Graphite // *Physical Review Letters.* - 2019. - V. 122. - P. 175702-1-175702-5.

Krüger A., Kataoka F., Ozawa M., Fujino T., Suzuki Y., Aleksenskii A. E., Vul' A. Ya., Osawa E. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration // *Carbon.* – 2005. – V. 43. – P. 1722–1730.

Leal-Crouzet B., Bouriannes R., Baudin G., Goutelle J. C. Ultra-fast optical pyrometry for the measurement of detonating explosive temperature // *The European Physical Journal - Applied Physics.* - 1999. - V. 8. - Is. 2. - P. 189 – 194.

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.

Lyzenga G. A., Ahrens T. J., Nellis W. J., Mitchell A. C., The temperature of shock-compressed water // *The Journal of Chemical Physics.* – 1982. - V. 76. - Is. 12. - P. 6282-6286.

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.

McGuire R., Ornellas D., and Akst I. Detonation chemistry: Diffusion control in non-ideal explosives // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics.* - 1979. - V.4. - P. 23-26.

McQueen R. C., Marsh S. P. Hugoniot of Graphites of Various Initial Densities and the Equation of State of Carbon / Symposium on the "Behavior of Dense Media under High Dynamic Pressure. - Paris. - 1967.

Nellis W. J., Michel A. C. Shock compression of liquid argon, nitrogen, and oxygen to 90 GPa (900 kbar) // *The Journal of Chemical Physics*/ - 1980. - V 73. - Is. 12. - P. 6137-6145.

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.

Pichot V., Comet M., Risse B., Spitzer D. Detonation of nanosized explosive: New mechanistic model for nanodiamond formation // *Diamond & Related Materials*. – V. 3. - 2015. – P. 59-61.

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. 91125. 125 P.

Rom N., Hirshberg B., Zeiri Y., Furman D., et al. First-Principles-Based Reaction Kinetics for Decomposition of Hot, Dense Liquid TNT from Reaxff Multiscale

Reactive Dynamics Simulations // The Journal of Physical Chemistry C. - 2013. - V. 117. No. - 41. P. - 21043-21054.

Rubtsov I. A., Ten K. A., Titov V. m., Prueel E. R., Kashkarov A. O., Kremenko S. I., Tolochko B. P. Carbon Condensation During Detonation of Various Diameters / In: Sixteenth International Detonation Symposium. Cambridge, Maryland. - 2018. - P. 735-739.

Satonkina N. P., Medvedev D. A. On the kinetics of chemical reactions at the detonation of organic high explosives // Physics of Fluids. - 2022. – V. 34, 087113. – P. 087113-1-087113-9.

Sekine T. Shock recovery experiment of carbon / Shock Wave and High-Strain-Rate Phenomena in Materials. Meyers M. A. et al. (Editors). – Mercel Dekker, Inc. – 1992.

Shaw M. S. Direct simulations of detonation products equation of state by a composite Monte Carlo method // Twelfth International Detonation Symposium. -San Diego. - 2002. - P. 592-600.

Shaw M. S. Johnson J. D. Carbon clustering in detonations // J. Appl. Phys. – 1987.- V. 62.- 1987.

Song S.Y., Lee J. W. A detonation pressure measurement system employing high resistance manganin foil gauge / Proceedings. Ninth Symposium (International) on Detonation, Portland, Oregon. Washington: Naval Surface Warfare Center. -1989. - P. 471-477.

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.

Strachan A. Kober E. M. Thermal decomposition of RDX from reactive molecular dynamics // The Journal of Chemical Physics. - 2005. - V. 122. – P. 054502-1-054502-10.

Strachan A., van Duin A.C, Chakraborty D, Dasgupta S, Goddard W.A. Shock waves in high-energy materials: the initial chemical events in nitramine RDX. Phys Rev Lett. - 2003. - V. 91. – N. 9. – P. 098301-1-098301-4.

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.

Tarver C. M., Forbes J.W., and Urtiew P. A. Non-equilibrium Zeldovich-Von Neumann-Doring Theory and Reactive Flow Modeling of Detonation // Russ. J. Phys. Chem. B. - 2007. - V. 1. - P. 39-45.

Ten K. A., Titov V. M., Prueel E. R., Kashkarov A. O., Tolochko B. P., Aminov Y. A., Loboyko B. G., Muzyrya A. K., Smirnov E. B. Carbon condensation in detonation of high explosives / In: Proceedings of the: 15th International Detonation Symposium San Francisco, California, USA. – 2015. - P. 369-374.

Tolochko B. P., Titov V. M., Chernyshev A. P., Ten K. A., Prueel E. R., Zhogin I. L., Zubkov P. I., Lyakhov N. Z., Lukyanchikov L. A., Sheromov M. A. Physical–chemical model of processes at detonation synthesis of nanodiamonds // Diamond & Related Materials. – 2007. – V. 16. – P. 2014–2017.

Utkin A. V., Kolesnikov S. A., Pershin S. V., Fortov V. E. Influence of initial density on the reaction zone for steady-state detonation of high explosives // Twelfth International Detonation Symposium. San Diego. - 2002. - P. 175-182.

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.

Viecelli, J. A., Bastea, S., Glosli, J. N. Ree, F. H. Phase transformations of nanometer size carbon particles in shocked hydrocarbons and explosives // J. Chem. Phys. – 2001.- V. 115. P. - 2730–2736.

Viecelli, J.A., Glosli, J.N. Carbon cluster coagulation and fragmentation kinetics in shocked hydrocarbons // J. Chem. Phys. - 2002. - V. 117. - P. 11352-11358.

Viktorov, B., Gubin, S. A., Maklashova, I. V., Pepekin, V. I. Predicting the detonation characteristics of hydrogen free HEs // Khimich. Fiz. - 2005. - V. 24. - P. 22-45.

Vitello P., Fried L. E., Glaesemann K. Souers C. Kinetic modeling of slow energy release in non-ideal carbon rich explosives. Proc. 13th Int. Det. Symp. - 2006. - P. 465–475.

Volk F., Schedlbauer F. Analysis of detonation products of different explosive charges // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. - 1999. – V. 24. – Is. 3. - P. 182-188.

Vul' A., Dolmatov V., Shenderova O. (Scientific Editors). Detonation Nanodiamonds and Related Materials. Bibliography Index. - 2003. - St. Petersburg. Russia.

Wang Y. L., Saranin A. A., Zotov A. V. *et al.* Random and ordered arrays of surface magic clusters // *International Reviews in Physical Chemistry*. - 2008. - V. 27. No 2. - P. 317-360.

Wentorf R. N. // *Adv. Chem. Phys.* - 1965. - V. 9. - P. 365.

Willey, T. Bagge-Hansen M., Lauderbach L., Hodgkin R., Hansen D., May C., van Buuren T., Dattelbaum D., Gustavsen R., Watkins E. Measurement of carbon condensates using small-angle x-ray scattering during detonation of high explosives / *Shock Compression of Condensed Matter*. 2017. - P. 1793.

Winter N.W., Ree F.H. Stability of the graphite and diamond phases of finite carbon clusters / 11th International Detonation Symposium, Snowmass, Colorado, USA, Aug. 29-Sept.4. - 1998. - P. 480-489.

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.

Ададуров Г. А., Ананьин А.В. и др. / *Междунар. заявка РСТ/311 80/00136*. - 1980.

Айзеншиц Р. *Статистическая теория необратимых процессов*. – 1963. – М: ИЛ.

Алексенский А. Е., Вуль А. Я., Дидейкин А. Т., Швидченко А. В., Юдина Е. Б. Получение, свойства и применение гидрозолей и гелей детонационного наноалмаза. / *Всероссийская конференция "Физика взрыва: теория, эксперимент, приложения"*, 18-21 сентября 2018 г. Новосибирск, Россия.

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.

Альтишулер Л. В., Доронин Г. С., Жученко В. С. Режимы детонации и параметры Жуге конденсированных взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. - 1989. - Т. 25. - № 2. - С. 84-103.

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.

Анисичкин В. Ф. (Отв. исп.). Отчет ИГиЛ СО РАН: Разработка физических основ технологии компактирования ультрадисперсного алмаза. Синтез ультрадисперсных материалов при взрыве. - 1991. - Деп. ВНИИЦ. - Инв. № 02.9.20 004495.

Анисичкин В. Ф. К расчёту ударных адиабат химических соединений // Физика горения и взрыва. - 1980. - Т. 16. - № 5. - С. 151-153.

Анисичкин В. Ф. К ударному сжатию пористых тел // Физика горения и взрыва. - 1979. - Т. 15. - № 6. - С. 126-130.

Анисичкин В. Ф. Механизм детонации углеродосодержащих конденсированных взрывчатых веществ / Труды Межд. конф. VII Харитоновские тематич. научн. чтения. Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ. - 2003. С. - 72-77.

Анисичкин В. Ф. Моделирование состава внешнего жидкого ядра Земли // Физика Земли. - 2023. - № 2. - С. 36-48.

Анисичкин В. Ф. Молекулярный механизм детонации органических взрывчатых веществ // Горение и плазмохимия. - 2012. - Т. 10. - С. 21–35.

Анисичкин В. Ф. О механизме выделения углерода при детонационном разложении веществ // Физика горения и взрыва. - 1994. - Т. 30. - № 5. - С. 100-106.

Анисичкин В. Ф. О механизме детонации органических взрывчатых веществ // Химическая физика. - 2016. - Т. 35. - № 6. - С. 30-34.

Анисичкин В. Ф. О результатах исследований методом изотопных индикаторов механизма детонации смеси тротила и гексогена // Химическая физика. - 2011. - Т. 30. - № 4. - С. 68-71.

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.

Анисичкин В. Ф. Обобщенные ударные адиабаты и нулевые изотермы элементов // Физика горения и взрыва. - 1979. - Т. 15. - № 2. - С. 152-157.

Анисичкин В. Ф. Расчет температуры конденсированной среды за фронтом ударной волны // Физика горения и взрыва. - 1988. - Т. 24. - № 1. - С. 75.

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.

Анисичкин В. Ф. Уравнение состояния для расчета температуры материалов при обработке взрывом // Инженерно-физический журнал. - 2017. - Т. 90. - № 4. - С. 1025-1035.

Анисичкин В. Ф. Ширина фронта ударной волны в конденсированной среде // Динамика сплошной среды. Новосибирск. ИГиЛ СО РАН. - 1983. - Вып. 62. - С. 141-145.

Анисичкин В. Ф. Явление резонансной твердофазной коалесценции малых частиц алмаза в продуктах взрыва // Химическая физика. - 1993. - Т. 12. - № 5. - С. 605-608.

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.

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.

Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю. Термодинамическая устойчивость алмазной фазы // Физика горения и взрыва. - 1988. - № 5. - С. 135-137.

Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю., Сагдиев Ф. А. Синтез алмаза при детонации ароматических нитросоединений / В кн.: 5-е Всесоюзное совещание по детонации. Красноярск, 1991. Черноголовка: ОИХФ. - 1991. - Т. 1. - С. 27-30.

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.

Анисичкин В. Ф. О механизме выделения углерода при детонационном разложении веществ // Физика горения и взрыва. - 1994. - Т.30. - № 5. - С.100-106.

Анисичкин В. Ф. Аномальная ударная сжимаемость и теплоемкость алмаза // Физика горения и взрыва. - 1984. - Т. 20. - №1. - С. 77–79.

Асланов С. К. Об одной аналогии для активационной стадии детонационного процесса в конденсированных системах // Химическая физика. - 2012. - Т. 31. - № 1. - С. 54-57.

Афанасенков А. Н., Воскобойников И. М., Гоголя М. Ф., Катков А. И. Изучение характера превращения жидких веществ в ударных волнах // Физика горения и взрыва. - 1974. - Т. 10. - № 3. - С. 392-401.

Бацанов С. С. Твердофазные химические реакции в ударных волнах: кинетические исследования и механизм // Физика горения и взрыва. - 1996. - Т. 32. - № 1. - С. 115-128.

Башарин А. Ю., Дождиков В. С., Кириллин А. В., Турчанинов М. А., Фокин Л. Р. Фазовая диаграмма углерода с областью метастабильных состояний жидкий углерод-алмаз // Письма в ЖТФ. - 2010. - Т. 36. – Вып. 12. - С. 39-47.

Бордзиловский С. А., Лобанов В. Ф., Караханов С. М. Переходные процессы при ударном инициировании сплавов тротил - гексоген, тротил - октоген // Физика горения и взрыва. - 1983. - Т. 19. - № 4. - С. 136-139.

Верещагин А. Л. О фазовой диаграмме ультрадисперсного углерода // Физика горения и взрыва. - 2002. - Т. 38. - № 2. - С. 119-120.

Верещагин А. Л., Петрова Л. А., Золотухина И. И. и др. Энергонасыщенность и реакционная способность алмазных кластеров / В сб.: Материалы IX Всес. симпозиума по горению и взрыву. - 1989. - С. 49-52.

Верещагин А. Л., Сакович Г. В., Брыляков П. М., Золотухина И. И., Петрова Л. А., Новоселов Н. Н. Строение алмазоподобной фазы углерода детонационного синтеза // Доклады АН СССР. - 1990. - Т. 314. - № 4. - С. 866-867.

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.

Викторов С. Б., Губин С. А., Маклашова И. В., Пепекин В. И. Прогнозирование детонационных характеристик безводородных взрывчатых веществ // Химическая физика. - 2005. - Т. 24. - № 12. - С. 22-45.

Воскобойников И. М. / В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация и ударные волны. Черноголовка. 1986. С. 94.

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

Воскобойников И. М., Воскобойникова О. И. Превращения некоторых органических соединений при ударно-волновом сжатии // Химическая физика. - 2001. - Т. 20. - № 10. - С. 70-74.

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.

Выскупенко Б. А., Даниленко В. В., Лин Э. Э. Мазанов В. А., Серова Т. В., Сухаренко В. И., Толочко А. П. Влияние масштабных факторов на размеры и выход алмазов при детонационном синтезе // Физика горения и взрыва. - 1992. - Т. 28. - № 2. - С. 108-109.

Вуль А. Я, Алексенский А. Е., Дидейкин А. Т. Детонационные наноалмазы: технология, свойства и применения. «Энциклопедия систем жизнеобеспечения. - Нанонаука и нанотехнологии».— 2009. - М.: Издательский дом МАГИСТР-ПРЕСС. - С. 832-857.

Гилев С.Д. Измерение электропроводности конденсированного вещества в ударных волнах // Физика горения и взрыва. - 2011. - Т. 47. - № 4. - С. 3-23.

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

Гогуля М. Ф., Бражников М. А. Температуры продуктов детонации конденсированных взрывчатых веществ. 1. Твердые ВВ. // Химическая физика. – 1994. - Т.13. - № 1. - С. 52-56.

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

Гогуля 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 бензотрифуроксана // Физика горения и взрыва. - 2013. - Т. 49. - № 6. - С. 112-120.

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.

Долматов В. Ю., Озерин А. Н., Кулакова И. И., Вуль А. Я., Бочечка А. А., Лапчук 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.

Дрёмин А. Н. Открытия в исследовании детонации молекулярных конденсированных взрывчатых веществ в XX веке // *Физика горения и взрыва.* - 2000. - Т. 36. - № 6. - С. 31-44.

Дремин А. Н., Иванов В. П., Михайлов А. Н. Исследование возможности применения термосопротивления для измерения температуры ударно-сжатых твердых тел // *Физика горения и взрыва.* - 1973. - Т. 9. - № 6. - С. 893-898.

Дынин В. А. Микроструктура ударных волн в кристаллических решётках. *Физика горения и взрыва.* - 1983. - Т. 19. - № 1. - С. 111-121.

Ершов А. П. Режимы детонации твердых взрывчатых веществ при неклассической быстрой кинетике // *Физика горения и взрыва.* - 2013. - Т. 49. - № 3. - С. 77-87.

Ершов А. П., Куперштох А. Л. Экзотермическая коагуляция малых кластеров во фронте детонационной волны. // *Письма в ЖТФ.* - 1993. - Т. 19. - Вып. 3. - С. 76-80.

Ершов А. П., Куперштох А. Л., Коломийчук В. Н. Образование фрактальных структур при взрыве. // *Письма в ЖТФ.* - 1990. - Т.16. - Вып. 3. - С. 42-46.

Ершов А. П., Медведев Д. А. О кинетике химических реакций при детонации // *Письма в журнал технической физики.* – 2009. – Вып. 3. – С. 60-66.

Ершов А. П., Сатонкина Н. П., Иванов Г. М. Профили электропроводности в плотных взрывчатых веществах // *Химическая физика.* - 2007. - Т. 26. - № 12. - С. 21-33.

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.

Жугин Ю. Н., Крупников К. К., Овечкин П. А. Исследование особенностей превращения ударно-сжатого графита в алмаз по изменению электросопротивления // Химическая физика. - 1987. - Т. 7. - № 10. - С. 1447-1450.

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

Зубарев В. Н., Телегин Г. С. Расчет параметров детонационных волн конденсированных ВВ. // Докл. АН СССР. - 1962. - Т. 147. - С. 1122-1125.

Зубарев В. Н., Телегин Г. С. Ударная сжимаемость жидкого азота и твердой углекислоты // Докл. АН СССР - 1962. - Т. 142. - С. 309-312.

Казакова И. В., Анисичкин В. Ф., Гадияк Г. В. Моделирование столкновения двумерных кластеров // Химическая физика. - 1994. - Т. 13. - С. 35-44.

Кикоин И. К. (Под ред.) / Таблицы физических величин. Справочник /— М.: Атомиздат. - 1976.

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 ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов / V Всес. совещ. по детонации. Сб. докл. Красноярск. – 1991. - Т.1. - С.176-179.

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.

Кормер С. Б. Оптические исследования свойств ударно сжатых конденсированных диэлектриков // УФН. – 1968. – Т. 94. - № 4. – С. 641-687.

Кулакова И. И. Химия поверхности наноалмазов // Физика твердого тела. - 2004. - Т. 46. - № 4. - С. 621-628.

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.

Курдюмов А. В. Пилянкевич А. Н. / Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. — Киев: Наук. Думка. - 1978.

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

Ландау Л. Д., Лифшиц В. М. / Статистическая физика. М.: Наука. - 1984.

Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. / Гидродинамика / 5-е изд., стереотипное. М.: Физматлит. - 2001. - 736 стр.

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

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

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

Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. / Физическая кинетика. М.: Наука. - 1979.

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.

Лямкин А.И. О принципе получения наночастиц из сложных химических соединений // "Высокоэнергетические процессы и наноструктуры"/ Материалы межрегиональной конференции. Красноярск, КГТУ. - 2001. - С. 6-7.

Мазанов В. А. Макрокинетика сохранения конденсированного углерода и детонационного наноалмаза в герметичной взрывной камере // Физика твёрдого тела. - 2004. - Т. 46. - Вып. 4. - С. 614-628.

Мак-Куин Р., Марш С. и др. В сб. Высокоскоростные ударные явления. М: «Мир». 1973.

Мальков И. Ю. Сохранение углерода во взрывных камерах // Физика горения и взрыва. - 1993. - Т. 29. №5. - С. 93-96.

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

Митрофанов В. В. Детонация гомогенных и гетерогенных систем / Изд-во Ин-та гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН. - 2003. - 200 стр.

Митрофанов В. В., Титов В. М. О смешении продуктов детонации смесевых взрывчатых веществ в зоне химических реакций // Физика горения и взрыва. — 2016. — 52, № 5. - С. 102-107.

Митрофанов В.В. Теория детонации / Новосибирск: НГУ. - 1982.

Новиков Н. В. В кн.: Высокие давления в науке и технике / Тез. докл. XI Междунар. конф. МАРИВД. Киев. - 1987. - С. 9.

Пепекин В. И. Синтез алмаза (Обзор) // Химическая физика. — 2010. — Т. 29. - № 9. — С. 52-55.

Першин С. В., Цаплин Д. Н. Динамические исследования детонационного синтеза плотных фаз вещества / V Всесоюзное совещание по детонации. Сборник докладов. Красноярск. - 1991. - С. 237-244.

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

Рубцов И. А., Тен К. А., Прууэл Э. Р., Кашкаров 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.

Сакович Г. В., Губаревич В. Д., Бадаев Ф. З., Брыляков П. М., Беседина О. А. Агрегация алмазов, полученных из взрывчатых веществ // Доклады АН СССР. - 1990. - Т. 310. - №2. - С. 402-404.

Сакович Г. В., Комаров В. Ф., Петров Е. А., Брыляков П. М., Потапов М. Г., Идрисов И. Г. Ультрадисперсные алмазы и их практическое использование / В кн.: 5-е Всесоюзное совещание по детонации. Красноярск, 1991. - Черноголовка: ОИХФ. - 1991. - Т. 2. - С. 272-278.

Сакович Г. В., Титов В. М., Ставер А. М., Петров Е. А., Лямкин А. И. Получение алмазов из взрывчатых веществ типа $C_aH_bN_cO_d$ / Совместный отчет о НИР Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО АН СССР и НПО "Алтай". Бийск. - 1983. - 86стр.

Сатонкина Н. П. Связь электропроводности при детонации конденсированных взрывчатых веществ с содержанием в них углерода // Физика горения и взрыва. - 2016. - Т. 52. - № 4. - С. 129-133.

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.

Смовж 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.

Ставер А. М., Губарева Н. В., Лямкин А. И. Петров Е. А. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва // Физика горения и взрыва. - 1984. - Т.20. - № 5. - С. 100-104.

Ставер А. М., Губарева Н. В., Лямкин А. И., Петров Е. А. Способ получения алмазов. // Авт. свид № 1165007 от 1 июля 1982.

Ставер А. М., Ершов А. П., Лямкин А. И. Исследование детонационного превращения конденсированных ВВ методом электропроводности. // Физика горения и взрыва. - 1984. - Т. 20. - № 3. - С. 79-82.

Таржанов В. И., Воробьёв 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. Забабахинские научные чтения. Снежинск. РФЯЦ-ВНИИТФ. - 2019. - С. 88-93.

Титов В. М., Анисичкин В. Ф. Разработка технологии получения ультрадисперсного алмаза динамическим методом: Деп. ВНИИЦ N 02.90.0.004495. Новосибирск. 1989. 118 стр.

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.

Титов В. М., Аульченко В. М., Толочко Б. П., Прууэл Э. Р., Тен К. А., Мержиевский Л. А., Лукьянчиков Л. А. Где не образуются наноалмазы при взрыве // Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны. Труды международной конференции «IX Харитоновские тематические научные чтения». Саров. – 2007. / Под редакцией доктора технических наук Михайлова А. Л. - С. - 68-74.

Титов В. М., Прууэл Э. Р., Тен К. А., Лукьянчиков Л. А., Мержиевский 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. . - 2006. - 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.

Физика взрыва. 2-е изд. / Под ред. *К. П. Станюковича*. М.: Наука. - 1975. 704 стр.

Фольмер М. Кинетика образования новой фазы / - М: Наука. – 1986.

Шведов К. К. О регистрации параметров Чепмена-Жуге при детонации конденсированных ВВ // Физика горения и взрыва, - 1987. - Т. 23. - № 4. - С. 94-104.

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

Якушев В. В., Дремин А. Н. Природа электропроводности продуктов детонации конденсированных взрывчатых веществ // Доклады АН СССР. - 1975. - Т. 221. - №5. - С. 1143-1144.

Якушев В. В., Дремин А. Н., Набатов С. С., Шунин В. М. Физические свойства и превращение нитробензола при динамических давлениях до 30 ГПа // Физика горения и взрыва. - 1979. - Т. 15. - № 7. - С. 132-139.

Ястребов С. Г., Иванов-Омский В. И. Функция распределения ультрадисперсных алмазов по размерам. Письма в ЖФТ. – 2008. – Т. 34. – Вып. 6. – С. 73-79.

СПИСОК ИЛЛЮСТРАЦИЙ

Введение

Стр. 9

Схема 1. Последовательность стадий детонационного разложения органических ЭМ по (Tarver C. M. et al., 2018).

Глава 1

Стр. 25

Рисунок 1.1. Порошок nano алмаза [Титов, Анисичкин, Мальков, 1989].

Стр. 25

Рисунок 1.2. Распределение числа частиц НА по размерам при взрыве зарядов из ТГ 50/50. 1 – шар, $r = 62$ мм, инициирование на поверхности, $d_{cp} = 57$ нм; 2 – цилиндр, $r = 13$ мм, инициирование с торца, $d_{cp} = 5.5$; 3 – шар, $r = 43$ мм, инициирование из центра, $d_{cp} = 5.5$ нм.

Стр. 27

Рисунок 1.3. Составной заряд из ТНТ (1) и сплава октоген – тротил 70/30 (2).

Стр. 29

Рисунок 1.4. Количество алмазной фазы и изменение электропроводности за фронтом в зависимости от содержания ТНТ в сплаве тротил – гексоген.

[Ставер и др., 1984]

Стр. 30

Рисунок 1.5. Структура стационарной детонационной волны.

Стр. 33

Рисунок 1.6. Выход конденсированной фазы углерода в зависимости от содержания ТНТ в сплаве тротил – октоген.

Стр. 35

Рисунок 1.7. Распределение частиц НА по размерам для идентичных зарядов из ТНТ (1) и ТГ 50/50 (2).

Стр. 40

Рисунок. 1.8. Ударные адиабаты графита (●) и бензола (□) [Трунин, 2006]. D – скорость ударной волны. U – массовая скорость. **1** – углерод; **2** – бензол.

Стр. 41

Рисунок 1.9. Схема опыта с органическим наполнителем в насыпной октоген. **1** – детонатор, **2** – октоген с наполнителем.

Стр. 44

Рисунок 1.10. Распределение по размерам частиц НА, образующихся при детонации разных зарядов: **1** – смесь ЭМ и глицерина; **2** – смесь ЭМ и бензола; **3** – ЭМ без добавок.

Глава 2

Стр. 49

Рисунок 2.1. Структура связей в молекуле тротила ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_6$) и место расположения изотопа углерода ^{13}C в молекуле.

Стр. 52

Рисунок 2.2. Схема экспериментальной установки для проведения опыта с «мечеными» атомами углерода.

Глава 3

Стр. 71

Рисунок 3.1. Зависимость состава конденсированных продуктов 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 – данные [Анисичкин и др., 1988, 1990; Козырев и др., 1990, 1992] для однокомпонентных ЭМ диаметром в несколько сантиметров, рассматриваемых как одна частица.

Стр. 76

Рисунок 3.2. 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: ◆ – алмазная фаза углерода, ● – свободный углерод в целом, ■ – неалмазная фаза, ▲ – CO, ▼ – CO₂, □ – этилен (C₂H₄), Δ - метан (CH₄).

Стр. 79

Рисунок 3.3 Схема распределения «меченых» и «немеченых» атомов углерода для компонентов заряда №1 по продуктам детонации.

Глава 4

Стр. 90

Рисунок 4.1. Неалмазные углеродные продукты детонации БТФ.

Стр. 91

Рисунок 4.2. Сохраненные конденсированные продукты взрыва тротила. Конгломерат алмазных и неалмазных форм углерода. (Параллельные слои атомов на верхнем снимке – алмазные частицы.)

Стр. 92

Рисунок 4.3. Схема, образования электропроводящих углеродных структур во фронте детонации.

Стр. 93

Рисунок 4.4. 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 (т.Ч.-Ж.) [*Anisichkin et al.*, 1018].

Стр. 98

Рисунок.4.5. Ударные адиабаты прессованного алмаза (\diamond), графита (\bullet) [*McQueen, Marsh*, 1967] и бензола (\circ) [*Трунин (Под ред.)*, 2006]. D - скорость ударной волны. U - массовая скорость. 1 – алмаз; 2 - графит; 3 – бензол.

Глава 5

Стр. 110

Рисунок 5.1. Расчет ударного сжатия аргона методами молекулярной динамики [*Loyola et al.*, 2010].

Стр. 114

Рисунок 5.2. Расчет температуры жидкого аргона: 1 - вдоль УА (5.5); 2 – вдоль УА [*Van Thiel et al.*, 1977, *Nellis, Michel*, 1980].

○ – эксперимент [*Воскобойников и др.*, 1979].

Стр. 116

Рисунок 5.3. Расчет зависимости температуры от давления вдоль экспериментальных УА жидкого азота: 1 – вдоль УА [*Зубарев, Телегин*, 1962]; 2, 3 – вдоль УА [*Van Thiel et al.*, 1977]. Сплошная линия – расчет температуры вдоль обобщенной УА (5.5) с $c_v = 5R$.

Расчет зависимости теплоемкости от давления вдоль экспериментальных УА жидкого азота: 1 – вдоль УА [*Зубарев, Телегин*, 1962]; 2, 3 – вдоль УА [*Van Thiel et al.*, 1977].

Стр. 117

Рисунок 5.4. 1, 2 - расчет температуры нитрометана по экспериментальным УА [*Van Thiel et al.*, 1977]. Линия 3 – расчет температуры по обобщенной УА (5.5). ○ – экспериментальные данные [*Delpuech, Menil*, 1984].

Стр. 120

Рисунок 5.5. Фазовая диаграмма углерода [*Van Thiel et al.*, 1988; *Sekine*, 1992; *Bagge-Hansen*, 2015] и параметры детонации некоторых ЭМ. 1 – смеси на основе тротила и гексогена или октогена; 2 – БТФ [*Tanaka*, 1983]; 3 – Alex 20, [*Tanaka*, 1983]; 4 – БТФ [*Кондриков*, 1987]; …… - изоэнтропа разгрузки [*Tanaka*, 1983].

Стр. 121

Рисунок 5.6. 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.

Стр. 124

Рисунок 5.7. Зависимость среднего размера алмазных частиц от температуры синтеза. 1 – [Титов, Анисичкин и др., 1989]; 2 – [Саввакин, 1981]; 3 – БТФ [Мальков и др., 1993].

Стр. 127

Рисунок 5.8. Кривые распределений относительной встречаемости частиц в зависимости от размеров: сплошные линии – эксперимент, точечная линия – расчет [Ершов, Куперитох, 1990, 1993].

Стр. 128

Рисунок 5.9. Область образца, очищенного от неалмазных форм углерода.

Стр. 128

Рисунок 5.10. Скопление алмазных частиц с преимущественным размером около 8 нм.

Стр. 129

Рисунок 5.11. Пример относительно крупной алмазной частицы неправильной формы в продуктах детонации сплава Т/Г с добавкой алюминия.

Стр. 131

Рисунок 5.12. Экспериментальные дисперсионные зависимости частот $\nu = \omega/2\pi$ оптических и акустических фононов от волнового вектора K . [Киттель, 1978]

Стр. 133

Рисунок 5.13. Интерференционная зависимость от размеров частиц амплитуд поперечных смещений атомов в месте соударения частиц. Штриховые линии – расчетные выделенные размеры частиц.

Стр. 134

Рисунок 5.14. Распределение по размерам более часто встречающихся размеров частиц наноалмаза. Штриховыми линиями показаны расчетные положения устойчивых размеров алмазных наночастиц.

Стр. 139

Рисунок. 5.15. Сборка для компактирования НА:
1 - окфол (флегматизированный октоген, прессованный), 2 - металлическая оболочка, 3 - образец НА, 4 - металлическая ампула.

Стр. 139

Рисунок 5.16. Фрагменты компакта НА, полученного при детонации сборки, показанной на Рисунке 5.15.

Стр. 140

Рисунок 5.17. Фрагмент компакта НА, полученного при детонации сборки, показанной на Рисунке 5.15.

Стр. 141

Рисунок 5.18. Фрагменты компакта НА, полученного в сборке, без верхней части металлической оболочки.

Стр. 141

Рисунок 5.19. Очищенные продукты детонации прессованной смеси окфол/НА 93/7.

Стр. 145

Рисунок 5.20. Изменение распределения частиц по размерам со временем хранения образцов и от температуры..

Заключение

Стр. 149

а). Последовательность стадий детонационного разложения органических ЭМ [Tarver, 2018].

Стр. 150

б). Последовательность стадий детонационного разложения органических ЭМ. [Анисичкин, 1994-2018].

СПИСОК ТАБЛИЦ**Глава 1**

Стр. 26

Таблица 1.1. Результаты экспериментов со сплавами тротил - гексоген, тротил – октоген.

Стр. 42

Таблица 1.2. Относительный выход алмазной фазы (НА) для различных органических веществ.

Глава 2

Стр. 51

Таблица 2.1. Состав зарядов и изотопные отношения в компонентах зарядов и в зарядах №1 и №2 в целом.

Стр. 54

Таблица 2.2. Распределение атомов углерода и изотопные отношения в компонентах заряда ЭМ и продуктах взрыва заряда с бустером и детонатором.

Глава 3

Стр. 70

Таблица 3.1. Характеристики ЭМ и состав углерода продуктов детонации смесей тротила и гексогена (или октогена), рассчитанные по экспериментальным данным.

Глава 4

Стр. 101

Таблица 4.1. Относительный выход алмазной фазы (НА) для различных органических веществ.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$d_{\text{ср}}$ - средний размер частиц;

N – число частиц;

r - радиус заряда;

$M_{\text{НА}}$ – масса наноалмаза;

$M_{\text{КУ}}$ – масса конденсированного углерода;

$m_1 = M_{\text{НА}}/M_{\text{КУ}}$;

$M_{\text{ЭМ}}$ - масса ЭМ;

$m_2 = M_{\text{НА}}/M_{\text{ЭМ}}$;

$m_3 = M_{\text{КУ}}/M_{\text{ЭМ}}$;

p – давление;

T - температура;

$p_{\text{Ч-Ж}}$ – давление Чепмена-Жуге;

$T_{\text{Ч-Ж}}$ - температура Чепмена-Жуге;

τ_e - времени за которое максимальная электропроводность во фронте;

уменьшится в e раз;

d - диаметр частицы;

D - коэффициент диффузии;

τ – длительность зоны химической реакции;

k - постоянная Больцмана;

η - вязкость среды;

J - средневзвешенное значение дифференциального сечения столкновения;

m – масса;

a - доля ТНТ в ЭМ;

Ω - удельный объем атома углерода;

α - поверхностное натяжение;

$\Delta\mu$ - изменение химического потенциала при образовании зародыша;

r_c - критический размер зародыша;

\bar{x} - средневзвешенный диаметр;

σ - стандартное отклонение;

D - скорость УВ;

U – массовая скорость;

$C_{НА}$ – выход алмазной фазы;

C_{Σ} – суммарный выход конденсированных форм углерода;

$m_{(C)}$ – масса углерода;

m – масса ЭМ;

g – массовая доля тротила в смеси;

N – число атомов углерода компонента ЭМ;

C – число атомов свободного углерода продуктов детонации;

D – число атомов углерода в алмазной фазе;

$C_{ТНТ}/N_{ТНТ}$ и $C_{ГГ}/N_{ГГ}$ – доли общего числа атомов углерода компонентов ЭМ, выделившегося в свободном виде;

$D_{ТНТ}/C_{ТНТ}$ - содержание алмазной фазы в конденсированном углероде, выделившемся из тротила гексогена;

$D_{ГГ}/C_{ГГ}$ – содержание алмазной фазы в конденсированном углероде, выделившемся из гексогена;

$D_{ТНТ}/N_{ТНТ}$ – доли общего числа атомов углерода ТНТ, выделившегося в алмазной фазе;

$D_{ГГ}/N_{ГГ}$ – доли общего числа атомов углерода ГГ, выделившегося в алмазной фазе;

$m_{(C)ТНТ}/m_{ТНТ}$ - выход свободного углерода по отношению к массе ТНТ;

$m_{(C)ГГ}/m_{ГГ}$ - выход свободного углерода по отношению к массе ГГ;

$m_{(C)}/m_{ЭМ}$ – масса свободного углерода по отношению к массе компонента ЭМ;

$C_{ЭМ}/N_{ЭМ}$ – доля углерода компонента ЭМ, перешедшего в свободное состояние;

$D_{ЭМ}/C_{ЭМ}$ – содержание алмазной фазы в свободном углероде компонента ЭМ;

$D_{ЭМ}/N_{ЭМ}$ – доля углерода компонента ЭМ, перешедшего в алмазную фазу;

$D_{ТНТ(М)}/N_{ТНТ(М)}$ – доля атомов углерода метильной группы, выделившихся в алмазной фазе;

$D_{ТНТ(Б)}/N_{ТНТ(Б)}$ – доля атомов углерода бензольного кольца, выделившихся в алмазной фазе;

$(C_{ТНТ(М)} - D_{ТНТ(М)}) / N_{ТНТ(М)}$ – доля атомов углерода метильной группы, выделившихся в неалмазной фазе;

$(C_{ТНТ(Б)} - D_{ТНТ(Б)}) / N_{ТНТ(Б)}$ – доля атомов углерода бензольного кольца, выделившихся в неалмазной фазе;

ρ_0 – начальная плотность;

$\sigma_{\text{макс}}$ – максимальное значение электропроводности;

$\sigma_{\text{Ч-Ж}}$ – электропроводность в точке Чепмена-Жуге;

$p_H(\rho)$ – давление на ударной адиабате;

ρ_0 – плотность фазы высокого давления при нормальных условиях;

μ – средний молекулярный вес превращенного вещества;

E_h – доля тепловой составляющей энергии;

E – полная внутренняя энергия;

E_p – потенциальная составляющая энергии;

T – полное время;

t – время;

Θ_D – температура Дебая;

$F(t)$ – сила;

ω – частота;

V – объем;

Γ – коэффициент Грюнайзена;

p_p – потенциальная составляющая давления;

p_H - давление за фронтом УВ;

μ_{eff} - «эффективная» молекулярная масса;

n_H - число атомов водорода;

Δp_p - прирост потенциальной составляющей давления;

p_H - полное давление за фронтом УВ;

ρ – плотность за фронтом УВ;

ρ_1 - начальная плотность;

v – объем;

c_v – теплоемкость;

D_V - массовая доля частиц данного размера;

ΔE - энергия, выделяющаяся при слиянии частиц за счет уменьшения их свободной поверхности;

$T_{\text{пл}}$ - температура плавления;

$d_{\text{ср}}$ - средний размер частиц;

$\nu = \omega / 2\pi$ - частота;

K - волновой вектор;

λ_{min} - минимальная длина волн поперечных оптических колебаний;

a - постоянная решетки;

D – выделенные размеры частиц

E - полная энергия фононов в решетке алмаза;

$D(\omega)$ - функция плотности фононных состояний;

$n(\omega)$ - функция распределения фононов по частотам;

$n_{\text{ф}}$ - число фононов;

N – полное число атомов;

$\tau \approx l/v_s$ - время установления термодинамического равновесия;

l - размер частицы;

v_s - скорость звука в алмазе;

η – число фононов;

$\epsilon_{\text{вых}}$ - энергия выхода;

$N_{\text{пов}}$ - число атомов, находящихся на поверхности кристалла алмаза, близкого к сферической форме;

N_0 - начальное число атомов в кристалле;

t - время в секундах;

$N_{\text{к}}$ - конечное устойчивое число атомов кристалла.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

НА – наноалмаз;

ЭМ – энергетический материал;

ТНТ – тротил (тринитротолуол, $C_7H_5N_3O_6$);

ГГ – гексоген (циклотриметилентринитрамин, $C_3H_6N_6O_6$);

ОГ – октоген;

ТГ – смесь тротила с гексогеном;

ТО – смесь тротила с октогеном;

ТАТБ – триаминотринитробензол, $C_6H_6N_6O_6$;

БТФ – бензтрифуроксан, $C_6N_6O_6$;

Alex 20 – смесь ЭМ с алюминием;

УВ – ударная волна;

УА – ударная адиабата.