

УДК 662.215.1

## РОСТ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ДЕТОНАЦИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

А. П. Ершов

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, ers@hydro.nsc.ru

На основе физических оценок и экспериментальных результатов, полученных в последние годы, рассмотрен рост частиц за фронтом детонационной волны в конденсированных взрывчатых веществах. Основное внимание уделено резкому различию размеров частиц, связанному с наличием либо отсутствием водорода в составе взрывчатого вещества.

Ключевые слова: детонация, взрыв, углерод, коагуляция.

DOI 10.15372/FGV2024.9471

EDN YKVGZE

### ВВЕДЕНИЕ

При детонации большинства взрывчатых веществ (ВВ) выделяется избыточный углерод. Долгое время это явление представлялось приемлемым недостатком взрывных технологий и не привлекало пристального внимания. Некоторым исключением были соображения о вкладе углерода в энерговыделение. Сравнительно медленному процессу конденсации углерода приписывались эффекты неидеальности, наблюдаемые у веществ с существенно отрицательным кислородным балансом [1, 2]. В этих работах допускалось неограниченное слияние частиц, приводящее к затянутому энерговыделению.

Открытие детонационного синтеза алмаза активизировало интерес к выделению свободного углерода при взрыве. Впервые синтез алмаза из углерода ВВ был обнаружен в РФЯЦ-ВНИИТФ (г. Снежинск) К. В. Волковым, В. В. Даниленко и В. И. Елиным в 1963 г. [3]. Этот яркий результат не получил должной известности по ряду причин, изложенных в [4].

В 1982 г. детонационный синтез был вновь обнаружен в Институте гидродинамики СО АН СССР А. М. Ставером, А. И. Лямкиным и Е. А. Петровым. Предварительные результаты (в несколько окольном изложении) представлены в работах [5, 6]. В последующие годы в Институте гидродинамики и ряде других организаций был выполнен значительный объем исследований. В публикации 1988 г. [7] уже сообщалось об опытно-

промышленном производстве. Ультрадисперсный алмаз, образовавшийся из углерода ВВ, настолько отличался как от природного алмаза, так и от искусственных алмазов, полученных другими методами, что мог претендовать на роль новой модификации углерода [6].

После появления ключевых публикаций [7, 8] собранный после взрывов углеродный материал изучался во многих лабораториях по всему миру. Результаты резко противоречили картине неограниченного роста, описанной в [1]: типичный размер частиц составлял несколько нанометров.

Оценки кинетики роста показали, что броуновская коагуляция должна приводить к значительно большему размеру (десятки нанометров). Естественно возникло представление об ограничении роста частиц из-за выхода из условно жидкого состояния при увеличении размеров [9–11].

Однако в продуктах взрыва безводородного ВВ бензотрифуроксана (БТФ) были обнаружены частицы размером в сотни нанометров [12], явно не подверженные размерным ограничениям. Для таких частиц броуновская коагуляция оказывалась, напротив, слишком медленной. И. Ю. Мальков [13] указал на важность микротурбулентности (либо сдвиговых течений) в продуктах детонации, которые возникают благодаря неоднородности вещества и способны резко ускорить коагуляцию: размер 200 нм мог быть достигнут за время около 3 мкс.

Позднее появились данные о динамике роста частиц в реальном времени, полученные методом малоуглового рассеяния пучка син-

хротронного излучения [14–18]. Это позволяет сравнить предсказания моделей роста с экспериментом. В данной работе проводится такое сравнение. Обсуждаются процессы, влияющие на образование и рост частиц.

## БРОУНОВСКАЯ КОАГУЛЯЦИЯ

Выделение свободного углерода при детонации происходит в основном в зоне химической реакции. Углерод высвобождается в виде атомов или малых групп, которые объединяются в нанометровые, а возможно и более крупные, частицы. Эксперименты, в пределах их разрешения, подтверждают возникновение частиц размером в единицы нанометров в течение долей микросекунды. Дальнейший рост может продолжаться в течение микросекунд, пока не скажется разлет вещества. Естественно полагать, что основной механизм роста при экстремальном и быстро возникающем пересыщении — коагуляция [1, 9, 10]. В последнее время развиваются и более замысловатые теории, например [19], в которых рассматривается также фрагментация частиц и их «дозревание» (ripening) путем обмена фрагментами, однако такие модели на фоне имеющихся неопределенностей пока выглядят переусложненными. В этом и последующем параграфах рассмотрены упрощенные подходы, позволяющие в рамках доступной точности провести сравнение теории и экспериментов.

Процесс коагуляции описывается системой уравнений Смолуховского [20]:

$$\begin{aligned} \frac{dn(m)}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{i+j=m} K(i, j)n(i)n(j) - \\ & - n(m) \sum_{j=1}^{\infty} K(m, j)n(j). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $t$  — время,  $n(m)$  — концентрация частиц, содержащих  $m$  мономеров (для краткости будем говорить о частицах массы  $m$ , считая массу мономера, в нашем случае атома углерода, единичной),  $K(i, j)$  — ядро коагуляции, описывающее скорость слияния частиц масс  $i, j$  в единице объема. Первое слагаемое в правой части (1) описывает образование частиц массы  $m$  из кластеров меньших масс, второе же — выбывание этих частиц при встрече с любыми другими.

Складывая все уравнения (1), получим скорость изменения суммарной концентрации  $N = \sum_m n(m)$ :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} K(i, j)n(i)n(j). \quad (2)$$

Эволюция распределения  $n(m)$  существенно зависит от вида ядра коагуляции. В простейшем случае, когда  $K(i, j) = K = \text{const}$ , при начальных условиях  $n(1) = n_0$ ,  $n(m > 1) = 0$  известно аналитическое решение уравнений (1) [20, 21]. В частности, резко упрощается уравнение для  $N$ :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{K}{2}N^2. \quad (3)$$

Из (3) имеем

$$N = \frac{n_0}{1 + n_0 K t / 2}, \quad (4)$$

где  $n_0$  — начальная концентрация мономеров.

Для броуновской коагуляции условие  $K(i, j) = \text{const}$  является вполне разумным приближением. При вязком режиме движения частиц

$$\begin{aligned} K(i, j) = & 4\pi(D_i + D_j)(r_i + r_j) = \\ = & \frac{2kT}{3\mu} \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i r_j} = \frac{2kT}{3\mu} \frac{(i^{1/3} + j^{1/3})^2}{i^{1/3} j^{1/3}}, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $D_i, D_j$  — коэффициенты диффузии частиц сортов  $i$  и  $j$ ;  $r_i, r_j$  — их радиусы;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура;  $\mu$  — вязкость среды. Ядро  $K(i, j)$  принимает минимальное значение при  $i = j$ :

$$K(i, i) = \frac{8kT}{3\mu}.$$

Зависимость (5) от отношения  $i/j$ , нормализованная на минимальное значение, показана на рис. 1 (кривая  $B$ ). Этот плоский минимум и можно в первом приближении принять в качестве оценки  $K$ . Тогда из (4) следует

$$N = \frac{n_0}{1 + \frac{4n_0 k T}{3\mu} t}. \quad (6)$$

Для оценки скорости роста удобной переменной является среднее число мономеров в частице  $M = n_0/N$ . В том же приближении получим

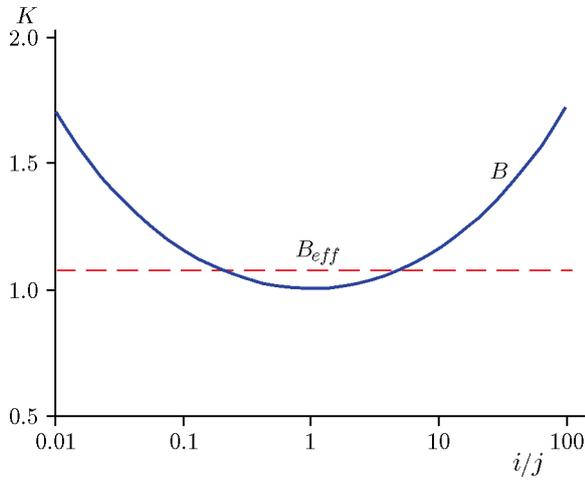


Рис. 1. Зависимость ядра броуновской коагуляции от относительной массы частиц

$$\frac{dM}{dt} = \frac{4kTn_0}{3\mu} . \quad (7)$$

Как видно, для случая постоянного ядра значение  $M$  растет линейно со временем.

Поскольку при заметном различии частиц ядро коагуляции  $K(i, j)$  возрастает, суммарная концентрация  $N$ , согласно (2), спадает быстрее и оценка (7) будет немного заниженной. Численные расчеты [22, 23] показали, что со временем вырабатывается автомодельное распределение и средняя масса растет по закону

$$\frac{dM}{dt} = \frac{4\beta kTn_0}{3\mu} ,$$

т. е. отличается от (7) коэффициентом  $\beta$ , близким к единице (1.08 по [22], 1.064 по [23]). Штриховая линия  $B_{eff}$  на рис. 1 показывает эффективный уровень  $K$  для броуновской коагуляции. Учет этого слабого эффекта в рамках приближенных оценок выглядит излишним.

Таким образом, броуновская коагуляция описывается уравнением

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{\tau_B} , \quad (8)$$

где характерное броуновское время  $\tau_B = 3\mu/4kTn_0 = 3\mu/4kT\phi n_C$ . Здесь  $\phi$  — объемная доля конденсированной фазы,  $n_C$  — концентрация атомов углерода в частицах.

В условиях, соответствующих состоянию Чепмена — Жуге для плотных ВВ ( $\approx 30$  ГПа,  $\approx 4000$  К), предлагались следующие значения вязкости продуктов детонации  $\mu$ :

0.01 г/(см · с) [1];  $\approx 0.01$  г/(см · с) (для газовой фазы [24]);  $\approx 0.02$  г/(см · с) [25, 26]. Примем как некоторое среднее величину  $\mu = 0.014$  г/(см · с), несколько превышающую вязкость воды при нормальных условиях.

Концентрация свободных атомов углерода в тех же условиях оценивалась в  $10^{22}$  см $^{-3}$  для октогена [1],  $3 \cdot 10^{22}$  см $^{-3}$  для ТАТБ [26]. В экспериментальных работах [27, 28] выход твердого углерода соответствовал приблизительно  $0.5 \cdot 10^{22}$  см $^{-3}$  для октогена,  $10^{22}$  см $^{-3}$  для БТФ и  $2 \cdot 10^{22}$  см $^{-3}$  для ТНТ. Последнее значение хорошо согласуется с измерениями [29]. Имея в виду сравнение размеров частиц, получаемых при детонации БТФ и смесей тротил/гексоген (используемых обычно для синтеза нанодIAMAZOV), остановимся на среднем значении  $n_0 = 10^{22}$  см $^{-3}$ . Практически весь выделившийся углерод находится в виде мелких частиц; их объемная доля при такой концентрации  $\phi \approx 0.05$ .

Тогда при температуре  $T \approx 4000$  К время  $\tau_B \approx 2 \cdot 10^{-12}$  с. Следует учитывать, что эта оценка может содержать ошибку в 2–3 раза из-за неопределенности значений вязкости и концентрации  $n_0$ .

Как отмечено в [30], при значении  $\phi$  порядка нескольких процентов следует ожидать заметного ускорения коагуляции, так как зазоры между частицами становятся приблизительно такими же, как диаметры частиц. С другой стороны, возможно замедление броуновского роста газовой средой. Молекулы газов, прилипающие к поверхности углеродных частиц, способны тормозить процесс слияния. Эти эффекты, по крайней мере частично, компенсируют друг друга. Поэтому остановимся на приведенной выше оценке.

Согласно (8) при  $\tau_B \approx 2 \cdot 10^{-12}$  с уже по истечении 2 мкс следует ожидать, что среднее число атомов в частице  $M$  достигнет  $10^6$ , что соответствует диаметру более 20 нм. Между тем при типичных условиях синтеза сохраненные после взрыва частицы гораздо более мелкие. Характерный размер ультрадисперсных детонационных алмазов обычно составляет  $4 \div 7$  нм [7, 8]. При диаметре 5.5 нм частица содержит около 15 000 атомов углерода, т. е. почти на два порядка меньше ожидаемого количества.

В работах [9, 10] это несоответствие объяснено замедлением коагуляции в ходе увеличения размеров частиц. При температурах ни-

же температуры плавления массивного образца мелкие частицы еще ведут себя как жидкие капли и при встрече сливаются, но с достижением более крупного размера переходят в твердое состояние. Разумеется, этот переход не резкий, и слияние крупных частиц может продолжаться из-за флуктуаций, хотя и с меньшей вероятностью. Рост компактных частиц также может продолжаться за счет прилипания мелких частиц к крупным, но со временем распределение частиц по размерам «застывает». Сходные соображения развивались в работе [11].

При встрече крупных твердых частиц возможно продолжение агрегации, при которой частицы слипаются «без перемешивания», в основном сохраняя свою форму и индивидуальность. На этой стадии образуются разреженные (фрактальные) агрегаты, которые можно наблюдать в сохраненных продуктах взрыва [9, 10, 31]. Молекулярно-динамическое моделирование в примитивной двумерной постановке качественно подтвердило описанную картину [32, 33]. Позднее появились результаты детальных трехмерных расчетов [26], также иллюстрирующие переход от слияния к агрегации. Из представленных данных можно заключить, что для типичных условий за фронтом детонации крупными можно назвать частицы, содержащие заметно более 1000 атомов (диаметр больше 2 нм). В [34] демонстрируются выступы на поверхности крупных частиц, которые можно интерпретировать как результат прилипания и частичного расплывания мелких кластеров.

### КОАГУЛЯЦИЯ ПРИ ТУРБУЛЕНТНОМ И СДВИГОВОМ ТЕЧЕНИИ

В работе [12] в продуктах детонации БТФ обнаружены аномально крупные частицы алмаза, размеры которых достигали  $100 \div 1000$  нм. При этом области когерентного рассеяния имели размеры около 30 нм, существенно больше, чем при синтезе из обычных ВВ, например из смесей тротила и гексогена. Предположительно, увеличение размеров обеспечивалось высокой температурой, развивающейся при взрыве БТФ, так что слияние частиц происходило в условиях стабильности жидкой фазы углерода.

Однако, как показали оценки выше, частицы размером в сотни нанометров не успевают образоваться за счет диффузии. Если для

частиц размером в несколько нанометров броуновская коагуляция выглядела слишком быстрой, то в случае БТФ ее «производительность» явно недостаточна.

Объяснение столь быстрого роста было предложено в работе [13]. При детонации твердых ВВ из-за их неоднородной структуры следует ожидать возникновения микроскопических течений на масштабах порядка размера зерна ВВ (микротурбулентности). Эти течения могут существенно ускорить взаимное сближение частиц. В [13] упоминается также возможность ускорения коагуляции за счет сдвигового течения. Ядро коагуляции для обоих этих вариантов можно записать в виде [20, 35, 36]

$$K(i, j) = A(i^{1/3} + j^{1/3})^3. \quad (9)$$

Сходство структуры ядер отражает вклад конвективного переноса частиц; при этом множитель  $A$  определяется видом процесса. Исходя из формулы (9), скорость коагуляции пропорциональна массам частиц. Поэтому средняя масса растет со временем не линейно, как в случае броуновской коагуляции, а экспоненциально.

Известны аналитические решения уравнений коагуляции для упрощенного ядра вида  $K(i, j) = A(i + j)$  [37–39]. Из уравнения (2) в этом случае следует динамика суммарной концентрации:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -\frac{A}{2} \sum_{i,j=1}^{\infty} (i+j)n(i)n(j) = \\ &= -A \sum_{i,j=1}^{\infty} i \cdot n(i)n(j) = -An_0N. \end{aligned} \quad (10)$$

Видно, что  $N$  спадает экспоненциально, а средняя масса частиц, определенная как  $\bar{M} = n_0/N$ , экспоненциально растет со временем:

$$\bar{M} = \exp(An_0t). \quad (11)$$

Однако выражение (11) несколько недооценивает реальную скорость роста частиц. Функция распределения частиц по массам имеет вид [37, 38]

$$\begin{aligned} n(m) &\propto \exp(-An_0t)m^{-3/2} \times \\ &\times \exp\left(-\left(1 - \sqrt{1 - \exp(-An_0t)}\right)^2 m\right). \end{aligned} \quad (12)$$

При больших значениях  $An_0t$  вторая экспонента в правой части упрощается до

$\exp(-m \exp(-2An_0t)/4)$ . Этот множитель обрывает степенной спад при массе  $m_* \sim \exp(2An_0t)$ . Из (12) видно, что основной вклад в суммарную концентрацию  $N$  вносят мелкие частицы, тогда как полная масса определяется крупными частицами на правом краю распределения. Поэтому лучшее представление о характерной массе частиц дает медианная масса (для которой половину суммарной массы составляют более мелкие частицы, а половину — более крупные). Сохраняя для этой медианной массы обозначение  $M$ , имеем

$$M \cong \exp(2An_0t). \quad (13)$$

Далее мы будем оценивать характерное время роста частиц. Эти времена для (11) и (13) отличаются в два раза, так что различие между ними для наших оценок по порядку величины несущественно. При броуновской коагуляции резкого роста функции распределения в области малых размеров не возникает, средняя и медианная массы близки и различать их тем более не требуется.

Заметим, что ядро (9) можно представить в виде

$$K(i, j) = A(i + j)F(i, j),$$

$$F(i, j) = 1 + 3 \frac{i^{2/3}j^{1/3} + i^{1/3}j^{2/3}}{i + j}.$$

Функция  $F(i, j)$  зависит только от отношения  $i/j$ . Эта зависимость показана на рис. 2 (кривая  $S$ ). Значение  $F(i/j)$  всегда больше 1 и при  $i = j$  достигает максимума, равного 4.

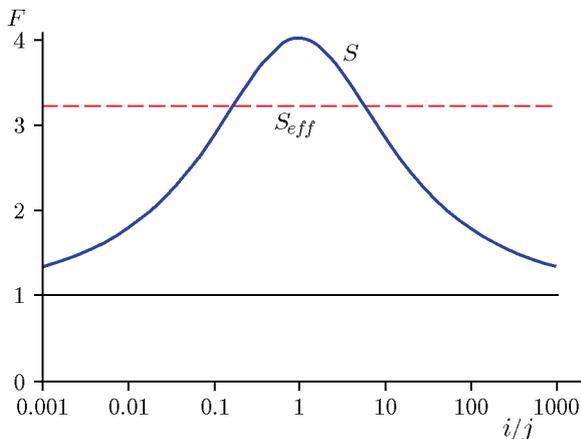


Рис. 2. Зависимость функции  $F$  при сдвиговой коагуляции от относительной массы частиц

Поэтому рост частиц для реального ядра (9) происходит быстрее, чем по формуле (13) для упрощенного. Как следует из численного решения, полученного в [40], коэффициент 2 в (13) следует заменить на 6.41 (ускорение в  $\approx 3.2$  раза). Штриховая линия  $S_{eff}$  на рис. 2 указывает эффективную среднюю величину  $F$  (3.2 от минимальной, достигаемой при большом различии частиц). Следовательно, рост частиц в сдвиговом или турбулентном режиме описывается уравнением

$$\frac{dM}{dt} = \frac{M}{\tau_S}, \quad \tau_S = \frac{1}{6.41An_0} = \frac{1}{6.41A\phi n_C}, \quad (14)$$

где  $\tau_S$  — характерное время роста.

В частности, если за фронтом детонации существует развитая турбулентность, можно воспользоваться результатом [35, 36]:

$$K(i, j) = \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon}{15\nu}} (r_i + r_j)^3, \quad A_T = \frac{0.309}{n_C} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}}, \quad (15)$$

где  $\varepsilon$  — скорость турбулентной диссипации энергии,  $\nu$  — кинематическая вязкость среды,  $A_T$  — коэффициент  $A$  для турбулентного режима. Согласно [13] при вязкости  $5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с, размере зерна ВВ  $l = 50$  мкм, относительной скорости соседних объемов среды  $u = 50$  м/с ( $\varepsilon \cong u^3/l$ ) частицы размером 200 нм ( $M \approx 8 \cdot 10^8$ ) могут образоваться за время около 3 мкс.

Однако есть основания сомневаться в оценках [13]. Если принять предлагаемые в этой работе данные, число Рейнольдса мелко-масштабного движения  $Re = ul/\nu = 5000$ . Это значение не выглядит достаточным для быстрого формирования спектра развитой турбулентности. Согласно анализу [41] минимально необходимое число Рейнольдса должно составлять не менее  $(1 \div 2) \cdot 10^4$ . Разумеется, принятые в [13] параметры могут варьироваться, но даже если число Рейнольдса достигнет необходимого уровня, турбулентность не может возникнуть мгновенно, для этого требуется время по крайней мере в несколько раз большее, чем время взаимодействия соседних микрообъемов  $l/u \cong 1$  мкс.

Для сдвигового течения еще Смолуховским получено выражение [20]

$$K(i, j) = \frac{4}{3} \Gamma (r_i + r_j)^3, \quad A_S = \frac{\Gamma}{\pi n_C}, \quad (16)$$

где  $A_S$  — коэффициент  $A$  для сдвигового режима,  $\Gamma$  — градиент скорости в поперечном

направлении, например  $\frac{\partial v_x}{\partial y}$  при течении в направлении  $x$ .

Как видно из (15) и (16), скорости процессов отличаются в основном входящими в коэффициенты  $A$  характерными частотами: для  $A_T$  это обратное колмогоровское время  $\sqrt{\varepsilon/\nu} \approx 7 \cdot 10^7$  1/с, а для  $A_S$  — обратное сдвиговое время  $\Gamma$ . Если принять  $\Gamma \simeq u/l \approx 10^6$  1/с, то турбулентная скорость коагуляции превышает сдвиговую в  $\approx 70$  раз, т. е. влияние сдвига несущественно.

Однако такая оценка грубо занижена. Известно, что в твердых ВВ химическая реакция за фронтом волны начинается в многочисленных горячих точках, где ударный разогрев заметно превышает средний уровень. Из этих очагов распространяются волны горения, при слиянии которых реакция завершается. Время реакции можно оценить как  $\tau = \delta/u_B$ , где  $\delta$  — расстояние между очагами,  $u_B$  — скорость волн горения относительно вещества. Из-за хаотичности расположения очагов течение будет сопровождаться также и сдвигами, причем характерный градиент скорости  $\Gamma$  будет порядка  $u_B/\delta \cong 1/\tau$ . БТФ, который в основном обсуждается в данном параграфе, известен как чувствительное ВВ с быстрой реакцией. Прямые динамические измерения времени реакции БТФ автору неизвестны, однако наши данные по длительности пиков электропроводности за фронтом детонации [42] дали диапазон  $30 \div 40$  нс. Эти результаты представляют собой оценки сверху, так что реальное время реакции, по всей вероятности, меньше. Если принять время реакции БТФ за 20 нс, градиент  $\Gamma \cong 5 \cdot 10^7$  1/с, т. е. практически не уступает оценке, сделанной в предположении развитой микротурбулентности. Вместе с тем сдвиговый механизм выглядит более обоснованным физически. Впрочем, поскольку кинетики турбулентной и сдвиговой коагуляции формально близки, оба механизма могут работать и совместно.

Характерное время роста в сдвиговом режиме

$$\tau_S = \frac{1}{6.41 A_S n_0} = \frac{\pi}{6.41 \Gamma \phi}.$$

При  $\Gamma = 5 \cdot 10^7$  1/с и  $\phi = 0.05$  время  $\tau_S \simeq 2 \cdot 10^{-7}$  с.

Время затухания сдвиговых течений порядка  $\delta^2/\nu \cong 20$  мкс при  $\delta = 3$  мкм,  $\nu =$

$0.005$  см<sup>2</sup>/с. Это время существенно больше времени расширения продуктов детонации (мкс). Далее вязким затуханием будем пренебрегать.

### СОВМЕСТНЫЙ ЭФФЕКТ ДИФфуЗИИ И СДВИГА. ВЛИЯНИЕ РАСШИРЕНИЯ

Характерные времена  $\tau_B$  и  $\tau_S$ , оцененные выше, отличаются на пять десятичных порядков. Поэтому кинетики броуновской и сдвиговой коагуляции резко различны. Первая в наших условиях приводит к довольно быстрому начальному росту массы:  $M \approx t/\tau_B$ , но для больших времен этот линейный по времени рост оказывается недостаточным. Второй механизм обеспечивает экспоненциальный рост, который, напротив, будет слишком медленным в начале процесса из-за сравнительно большого времени  $\tau_S$ . Естественно рассмотреть совместное действие обоих механизмов.

Как показано в работе [43], ядро коагуляции при параллельном действии диффузии и сдвига несколько больше суммы соответствующих ядер, но это отличие (менее 30 %) несущественно при нашем уровне точности. Суммирование ядер дает точные асимптотики в крайних случаях преобладания одного из механизмов. Рост частиц определяется эффективными значениями броуновского ядра  $K$  (см. рис. 1) и функции  $F$  (см. рис. 2), которые близки к их экстремумам. Это позволяет при качественном рассмотрении просуммировать правые части в уравнениях (8) и (14). Поэтому разумно принять кинетику роста в виде

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{M}{\tau_S}, \quad (17)$$

$$\tau_B = \frac{3\mu}{4kTn_0} = \frac{3\mu}{4kTn_C\phi}, \quad \tau_S = \frac{\pi}{6.41\phi\Gamma}.$$

Скорости роста массы за счет броуновского и сдвигового механизмов становятся равными при  $M_* = \tau_S/\tau_B \simeq 10^5$ , что достигнется при времени, несколько меньшем  $M_*\tau_B$ , т. е. около 0.1 мкс. До этого момента основную роль играет броуновский механизм, после же — сдвиговый.

Взрыв всегда приводит к быстрому расширению среды, что должно замедлять коагуляцию. Для учета этого эффекта следует исправить уравнения (1):

$$\frac{dn(m)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=m} K(i, j)n(i)n(j) - n(m) \sum_{j=1}^{\infty} K(m, j)n(j) - \frac{n(m)}{V} \frac{dV}{dt}. \quad (18)$$

Здесь  $V(t)$  — удельный объем рассматриваемого элемента среды. Если в какой-то момент выключить коагуляцию, последнее слагаемое в (18) обеспечит необходимую для сохранения числа частиц скорость уменьшения их концентрации.

Выразим  $n(m)$  в виде

$$n(m) = \frac{V_0}{V} \eta(m). \quad (19)$$

Для новых переменных  $\eta(m)$  уравнения приобретают вид

$$\frac{V}{V_0} \frac{d\eta(m)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=m} K(i, j)\eta(i)\eta(j) - \eta(m) \sum_{j=1}^{\infty} K(m, j)\eta(j). \quad (20)$$

Допустим, что расширение не влияет на ядро коагуляции. Легко видеть, что в этом случае эволюция  $\eta(m)$  воспроизводит эволюцию  $n(m)$  в отсутствие расширения, с той разницей, что физическое время  $t$  заменяется на масштабированное время  $\tilde{t}$ , определенное формулой

$$d\tilde{t} = \frac{V_0}{V} dt.$$

С этой поправкой сохраняются все оценки скорости роста, включая (17).

Рост будет ограничиваться функцией  $V_0/V$ . Обычно используются цилиндрические заряды, и в самом грубом приближении расширение происходит в направлениях, поперечных оси. Для оценки примем закон расширения в виде

$$\frac{V}{V_0} = \left(1 + \frac{t}{\tau_H}\right)^2, \quad (21)$$

где характерное время гидродинамического расширения  $\tau_H$  имеет порядок отношения радиуса заряда  $R$  к скорости звука  $c$ . Тогда

$$\tilde{t} = \frac{t\tau_H}{t + \tau_H}. \quad (22)$$

«Время»  $\tilde{t}$  всегда меньше  $t$  и в пределе достигает значения  $\tau_H$ , что обычно составляет несколько микросекунд. Например, при неограниченной броуновской коагуляции и  $\tau_H \simeq 1$  мкс значение  $M$  может вырасти до нескольких миллионов. Диаметр таких частиц составляет  $\simeq 30$  нм. Это еще раз указывает на необходимость (при типичных условиях синтеза) ограничения роста при гораздо меньших размерах. Для высокотемпературного же синтеза из БТФ раньше достижения таких размеров включается экспоненциальный рост по сдвиговому механизму.

Введение множителя  $V_0/V$  описывает замедление коагуляции за счет уменьшения концентраций частиц. Кроме того, возможно влияние расширения на ядро коагуляции. Для сдвигового механизма прежде всего следует учесть влияние расширения на градиент:  $\Gamma = \Gamma_0(V_0/V)^{2/3}$ . Это следует из обычно принимаемых зависимостей пульсационных скоростей и масштабов от плотности  $\rho$ : скорость пропорциональна  $\rho^{1/3}$ , а масштаб меняется как  $\rho^{-1/3}$  [44].

Кроме того, расширение искажает распределение скоростей среды вокруг каждой частицы. На равномерный сдвиг накладывается радиальное растекание с локальной скоростью

$$u \simeq \frac{r}{3V} \frac{dV}{dt} \lesssim \frac{2r}{3\tau_H}.$$

Отношение этой скорости к характерной сдвиговой для принятых выше условий

$$\frac{u}{\Gamma r} \simeq \frac{2}{3\Gamma\tau_H} = \frac{2}{3\Gamma\tau_H} \sim 10^{-2},$$

т. е. может не учитываться.

Для броуновского механизма растекание может быть более существенным. Однако броуновский рост либо перекрывается экспоненциальным сдвиговым (в случае БТФ), либо замораживается при достижении нанометровых размеров (для обычных ВВ) в течение долей микросекунды, когда существенного расширения не происходит. Поэтому поправки на растекание рассматривать не требуется. По той же причине можно не учитывать изменения величин  $\mu$  и  $T$ , входящих в  $\tau_B$ .

Таким образом, от уравнения (17) переходим к следующей модели роста:

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

$$\tau_B = \frac{3\mu}{4kTn_0} = \frac{3\mu}{4kTn_C\phi}, \quad \tau_S = \frac{\pi}{6.41\phi\Gamma_0}, \quad (23)$$

где  $\phi$  — объемная доля углерода в начале процесса,  $\Gamma_0$  — средний начальный градиент скорости в продуктах детонации. Расширение продуктов детонации, замедляющее рост, учитывается множителем  $V/V_0$  в левой части (23). Времена  $\tau_B$  и  $\tau_S$  рассматриваются как константы. Как и ранее, считаем, что расширение в случае цилиндрических зарядов происходит в основном в радиальном направлении и выполняется зависимость (21).

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Начиная с 2000 г. развивается новая диагностика взрывных процессов, основанная на использовании синхротронного излучения, представляющего собой, по существу, высококачественный рентгеновский источник с крайне малой расходимостью и высокой частотой повторения импульсов. В частности, малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) впервые позволило наблюдать процесс конденсации углерода в реальном времени [14].

Интенсивность рассеянного излучения пропорциональна квадрату разности плотностей частиц и окружающей их газовой среды. Поскольку до начала разлета эта разность сравнительно невелика, рассеянный сигнал вначале подавлен [45]. Ранние измерения недооценивали этот эффект низкого контраста, из-за чего создавалось впечатление затянутой на несколько микросекунд конденсации углерода. Согласно более поздним данным время конденсации уменьшилось до  $1 \div 2$  мкс [15], причем частицы размером около 2 нм регистрируются практически мгновенно (в пределах разрешения методики). По результатам американских специалистов [17, 18, 34] время образования частиц составило доли микросекунды. С этим согласуются и последние российские данные [46], учитывающие образование разреженных агрегатов.

Работы [15, 16], содержащие динамические данные МУРР при детонации БТФ, представляют уникальную возможность сравнения модели роста (23) с экспериментом. Представлена зависимость размера частиц от времени в течение 4 мкс при детонации цилиндрического заряда диаметром 2 см. При этом наблюдается рост от исходных 2 нм до 70 нм (рис. 3). Интерпретация данных МУРР достаточно слож-

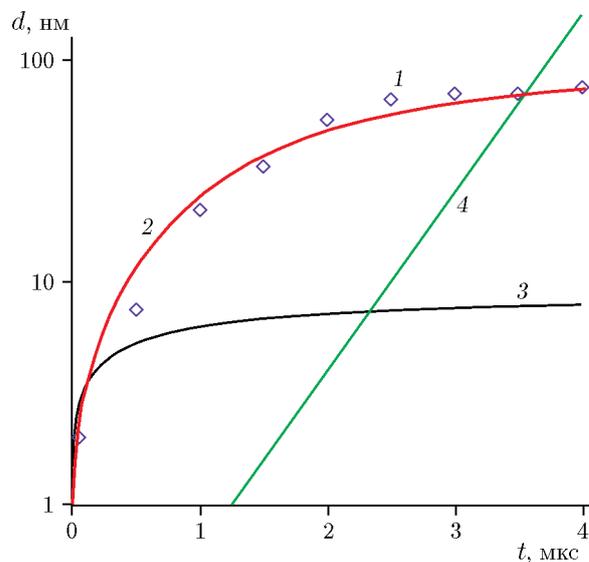


Рис. 3. Сравнение расчетной динамики размеров частиц в БТФ с экспериментом (точки — данные [15, 16])

на, и результаты [15, 16] следует рассматривать как приблизительные. Однако различие между данными для БТФ и для таких ВВ, как ТГ 50/50 и ТАТБ, фиксируется вполне уверенно, а конечные размеры частиц хорошо согласуются с микроскопическими измерениями в конденсированных продуктах взрыва.

Сравнение проводилось путем подбора характерных времен  $\tau_B$ ,  $\tau_S$  и  $\tau_H$ . При параллельной работе двух процессов (рис. 3, кривая 2, соответствующая кинетике (23)) можно получить приемлемое совпадение с экспериментом при  $\tau_B = 3 \cdot 10^{-5}$  мкс,  $\tau_S = 0.08$  мкс и  $\tau_H = 2$  мкс. Для сравнения показаны результаты расчета при выключении одного из механизмов. Линейный чисто броуновский рост (кривая 3,  $\tau_B = 3 \cdot 10^{-5}$  мкс,  $\tau_H = 2$  мкс) явно недостаточен уже начиная с 1 мкс. Сдвиговый механизм (линия 4,  $\tau_S = 0.08$  мкс,  $\tau_H = 2$  мкс) обеспечивает экспоненциальный рост, замедленный в начале и слишком быстрый в конце процесса. Отметим, что для этого механизма при  $t \approx 3$  мкс, как и в [13], достигается совпадение с опытом, но при любом  $\tau_S$  оно возможно только в одной точке.

Согласно газодинамическим расчетам [47], на оси заряда диаметра 20 мм довольно хорошо выполняется зависимость (21) со временем  $\tau_H \approx 2.8$  мкс. Спад плотности на оси наиболее медленный, и в среднем характерное время разлета  $\tau_H = 2$  мкс выглядит вполне

реалистично. Время  $\tau_S$  также соответствует ожиданиям. Градиент скорости  $\Gamma$ , по существу, представляет собой обратное время химической реакции, и  $\Gamma^{-1}$  при объемной доле углерода  $\phi \cong 0.1$  должно быть в несколько раз меньше  $\tau_S$ , т. е. около 20 нс. Это представляется вполне разумной оценкой для такого чувствительного вещества, как БТФ.

Время  $\tau_B$  взято примерно в 15 раз больше, чем следует из оценок, приведенных выше ( $\tau_B \approx 2 \cdot 10^{-6}$  мкс). Это несоответствие можно объяснить неоднородностью просвечиваемого объекта. Сигнал рассеяния синхротронного излучения зависит от разности плотностей среды и частиц. Разлет вещества при детонации начинается с поверхности заряда, где контраст плотностей и будет наиболее сильным. Наружные области, где можно ожидать образования сравнительно мелких частиц, будут избыточно представлены в рассеянном излучении, создавая впечатление медленного роста частиц на начальной стадии.

Для грубого учета этого эффекта естественно отказаться от точного воспроизведения начальной стадии роста. На рис. 4 показаны результаты расчета при почти таких же, как для рис. 3,  $\tau_S = 0.11$  мкс и  $\tau_H = 2.1$  мкс, но заметно меньшем  $\tau_B = 4 \cdot 10^{-6}$  мкс. В течение первой микросекунды расчет дает увеличение размеров примерно вдвое, что предположительно компенсирует начальное занижение экспериментальных данных. Далее наблюдается столь же хорошее совпадение, как на рис. 3.

Подобранное для расчета, показанного на рис. 4, значение  $\tau_B$  уже заметно ближе к ожидаемой величине. Оставшееся двукратное различие можно объяснить приблизительностью оценки. Таким образом, предложенная модель роста дает разумное согласие с экспериментом. При указанных значениях  $\tau_B$  и  $\tau_S$  масса  $M_*$ , при которой начинает преобладать сдвиговый механизм, составляет около 25 000, а время достижения этой массы близко к 0.1 мкс.

В работе [18] методом динамического МУРР исследована детонация взрывчатого вещества DNTF ( $C_6N_8O_8$ ). Это вещество также не содержит водорода и имеет высокую расчетную температуру детонации ( $\approx 5200$  К). Эксперимент [18] доставляет возможность независимой проверки модели (23). В частности, сообщается о переходе углеродного компонента из жидкой в твердую фазу за время около 0.2 мкс. Размер частиц на момент перехода

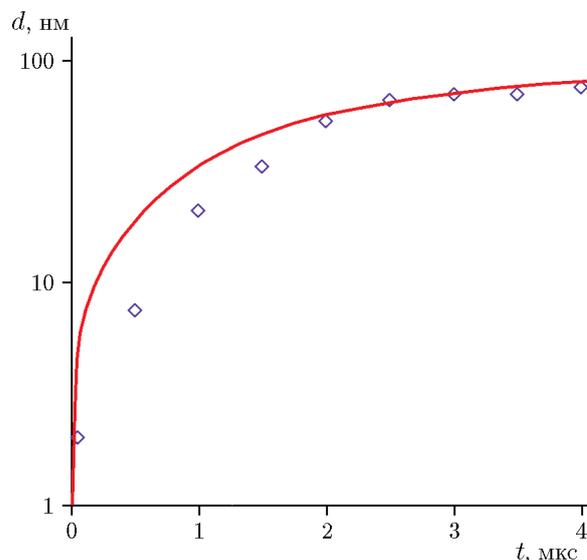


Рис. 4. Влияние ускорения броуновской стадии роста

да оценен в 9 нм при температуре  $\approx 4400$  К. Учитывая, что диаметр зарядов в этой работе был примерно в три раза меньше, чем в [15, 16] (6.35 и 20 мм соответственно), можно положить время  $\tau_H = 0.7$  мкс. Расчет по (23) с этим временем разлета и такими же, как для варианта рис. 4,  $\tau_B = 4 \cdot 10^{-6}$  мкс и  $\tau_S = 0.11$  мкс дал характерный размер  $d = 8.8$  нм при  $t = 0.2$  мкс, что следует признать неожиданно хорошим совпадением. Расчетный размер при  $t = 0.52$  мкс (максимальное время наблюдения в [18]) получился около 12.6 нм, несколько больше среднего размера  $\approx 10$  нм, определенного микроскопически в сохраненном после взрыва материале. Тем не менее и здесь можно отметить неплохое согласие.

## РОСТ ЧАСТИЦ В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ВВ

БТФ, в составе которого отсутствует водород, является некоторой аномалией. Гораздо более мелкие частицы образуются при детонации обычных водородсодержащих ВВ. Размеры частиц порядка нескольких нанометров можно получить, введя вероятность их объединения при встрече. Такой прямолинейный подход не выглядит разумным, что видно уже из крайне малой величины этой вероятности (например, в [48] она оценена в  $8 \cdot 10^{-4}$ ).

В действительности вероятность слияния, как минимум, должна зависеть от размеров частиц. Более обоснованной представляется мо-

дель размерного ограничения роста компактных частиц [9, 10], в которой мелкие частицы сливаются беспрепятственно, как жидкие капли, даже при температуре, меньшей стандартной (макроскопической) температуры плавления. Однако при росте размеров частицы постепенно приближаются к твердому состоянию, что и ограничивает рост. Без этого ограничения следовало бы ожидать примерно такую же динамику размеров, как в БТФ, так как пульсации скорости и характерные масштабы неоднородностей не могут существенно отличаться. При этом остается возможность объединения во фрактальные агрегаты, в которых частицы контактируют, в основном сохраняя свою индивидуальность. Агрегация наблюдалась в сохраненных после взрыва продуктах по кривым МУРР [9, 10] и микроскопически [31]. В динамических профилях МУРР эффект агрегации показан в работе [46]. По указанным причинам в обычных ВВ достаточно рассмотреть броуновский этап коагуляции, который занимает доли микросекунды.

Существенно, что рыхлые агрегаты, фрактальная размерность  $D_f$  которых близка к 2, занимают гораздо больший объем, чем собственно частицы. Поэтому довольно быстро они начинают мешать друг другу расти, поскольку возникает сплошная сетка углеродных частиц, своего рода аэрогель. Отметим, что углеродный гель образуется даже в такой сравнительно разреженной среде, как продукты горения ацетилена при атмосферном давлении [49]. Как показано в [9, 10], при объемной доле углерода  $\phi \cong 0.1$  и радиусе частицы  $a$  типичный агрегат имеет размер порядка  $a/\phi = 10a$  и состоит из  $1/\phi^2 \cong 100$  частиц. Такие агрегаты неоднократно обнаруживались в сохраненном после взрыва углеродном остатке [31, 50].

Интересно, что практически такой же размер агрегата можно получить из газодинамических соображений. Рассмотрим агрегат размера  $L$ , который находится в поле течения с градиентом скорости  $\Gamma$  (несущественно, возникающего из-за общего расширения или из-за разгорания горячих точек). На отдельную частицу размера  $a$  действует стоксова сила порядка  $6\pi\mu\Gamma L$ , а на весь агрегат  $6\pi\mu\Gamma L(L/a)^{D_f} \approx 6\pi\mu\Gamma L^3/a$ . Эта сила должна разорвать связь данного агрегата с соседним. В пренебрежении прочностью связи разрыву препятствует внешнее давление, прижи-

мающее одну из периферийных частиц к подобной же частице соседнего агрегата:

$$6\pi\mu\Gamma L^3/a \cong Pa^2, \quad \frac{L}{a} \cong \left(\frac{P}{6\pi\mu\Gamma}\right)^{1/3}.$$

При  $P = 30$  ГПа,  $\mu = 0.014$  г/(см · с),  $1/\Gamma = 20$  нс получим  $L/a \approx 28$ . Размер будет несколько больше, если взять в качестве  $\Gamma$  характерный градиент скорости в зоне реакции (он приблизительно на порядок меньше, и размер возрастет в 2–2.5 раза). Такой градиент можно ожидать на оси цилиндрического заряда, но на периферии он значительно больше, так что в среднем вполне вероятно значение  $L/a \approx 10 \div 20$ .

В этих выкладках считалось, что прочность контакта мала по сравнению с детонационным давлением. Действительно, хотя мелкие агрегаты довольно устойчивы, однако их все же удается раздробить на отдельные гранулы стандартными лабораторными приемами [51]. Кроме того, предполагалось, что вязкое трение действует на все частицы, составляющие агрегат. Это оправдано стесненностью обтекания, поскольку газ вынужден фильтроваться через сетку углеродного аэрогеля. Изолированный агрегат имеет меньшее гидродинамическое сопротивление, так как обтекается в основном снаружи, и сопротивление практически пропорционально его размеру [52], а не количеству частиц. Такой режим возможен при значительном расширении продуктов детонации, когда из небольших исходных агрегатов могут образовываться более крупные.

В случае формирования аэрогеля последующий рост частиц происходит, главным образом, благодаря расширению среды, приводящему к разрывам геля в наиболее слабых местах. Тем самым становятся возможны новые контакты агрегатов, которые, хотя и с малой вероятностью, могут вести к укрупнению частиц. Такой механизм представляется более естественным, чем предлагаемый в [19] обмен фрагментами. Парадоксальным образом газодинамическое расширение, замедляющее неограниченную коагуляцию, способствует коагуляции ограниченной. С этим, по-видимому, и связан отмеченный в [46] крайне медленный рост компактных частиц в течение нескольких микросекунд. Эффект позднего роста наблюдается и на практике: при детонационном синтезе с использованием зарядов массой в десятки и даже сотни килограммов размер частиц достоверно

увеличивается [53]. В этой связи можно упомянуть также гипотезу В. Ф. Анисичкина о твердофазном росте за счет резонанса оптических и акустических мод колебаний при соударении частиц [54], а также менее конкретные соображения [30] о постепенном укрупнении частиц, составляющих фрактальный агрегат.

При детонации БТФ стадия аэрогеля не достигается, поскольку вначале (в течение первых  $1 \div 2$  мкс) образуются компактные частицы, достигающие размеров в десятки нанометров. Позднее, по мере спада температуры, эти частицы теряют способность сливаться как жидкие капли и начинают образовывать более или менее пористые, но не фрактальные конгломераты — комки размером в сотни нанометров. Такие структуры наблюдаются микроскопически. Однако на этой стадии уже заметен газодинамический разлет, приводящий к росту расстояния между частицами и препятствующий формированию геля. Это оправдывает приближение продолжительной коагуляции, принятое при расчетах, когда различие стадий компактных частиц и комков не проводилось.

### ПРИРОДА РАЗЛИЧИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ

Образование аномально крупных частиц при детонации БТФ связывали с повышенной температурой, т. е. ростом преимущественно в жидкой фазе, либо с отсутствием водорода и/или водородсодержащих групп, предположительно оккупирующих поверхность частиц и замедляющих их рост.

Обсудим вначале фактор температуры. Исторически БТФ приписывалась необычно высокая температура детонации. В некоторых расчетах она достигала  $\approx 5700$  К [55], по сравнению с  $\approx 3800$  К в плотном гексогене. В других работах для БТФ приводились несколько меньшие значения. В таблице приведены расчетные температуры в состоянии Чепмена — Жуге для БТФ плотности  $1.859$  г/см<sup>3</sup> и гексогена плотности  $1.8$  г/см<sup>3</sup>.

Как видно, температура — это величина, наименее надежно определяемая расчетным путем. Экспериментальные же измерения температуры детонации твердых ВВ вообще мало численны. В частности, данные для БТФ приводятся лишь в [62]. Измеренная температура  $\approx 4100$  К хотя и была выше найденной теми же авторами температуры в гексогене ( $\approx 3740$  К),

T, K		Источник
БТФ	Гексоген	
4 590	3 220	[56]
4 059	2 587	[57]
5 600	4 074	[58]
4 917	3 488	[59]
5 693	3 818	[55]
5 570	4 140	[60]
4 200	3 700	[61]

но эта разница заметно меньше, чем ожидалось по большинству расчетов.

Представление о высокотемпературной жидкофазной коагуляции предполагает справедливость большинства ранних оценок температуры при детонации БТФ. Возможно, данные [61, 62] стоило бы пересмотреть в сторону увеличения. Отметим, что спад температуры в БТФ со временем в [62] был значительно медленнее, чем в гексогене и октогене [63], что говорит в пользу температурного фактора.

Известно, что поверхность ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза покрыта разнообразными группами посторонних атомов, причем почти каждый поверхностный атом углерода связан с гетероатомом. Среди этих поверхностных загрязнений наиболее многочисленны атомы водорода [50]. Разумно ожидать, что такие загрязнения возникают уже при формировании частиц и что в обычных водородсодержащих ВВ группы ОН, Н<sub>2</sub>О и подобные им могут мешать коагуляции. Соответственно в БТФ это препятствие менее существенно. Данные [15, 16] показывают, что в БТФ начальная скорость роста размеров частиц заметно выше, чем в составе ТГ 50/50. При этом параметры среды существенно не отличаются (за исключением отсутствия водорода в БТФ и уже обсуждавшейся выше разницы температур), так что броуновская стадия коагуляции формально должна протекать приблизительно одинаково.

Таким образом, одной из причин аномалии БТФ следует признать отсутствие водородсодержащих загрязнений. Однако основным фактором представляется высокая температура детонации. Важную роль температуры подтверждает морфология крупных сгустков (см. микротографии сохранных продуктов в [42]);

особенно характерны идеальные шарики, полученные при детонации DNTF [18]. Наконец, отметим работу [64], авторы которой добились заметного увеличения размеров частиц, повышая температуру синтеза.

Следует учитывать также важные детали процесса соударения частиц, замеченные при молекулярно-динамическом моделировании [32, 33]: присутствие квазижидкого слоя на поверхности частиц, экзотермичность слияния кластеров и порожденные слиянием волны давления, амплитуда которых достигает 30 ГПа, т. е. имеет тот же порядок, как давление детонации. Все эти явления могут значительно расширить область коагуляции и при благоприятных условиях, возникающих при детонации БТФ, привести к возникновению аномально крупных частиц.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчет кривой роста, представленный на рис. 4, дал разумное совпадение с экспериментом, причем использованные константы с приемлемой точностью согласуются с априорными оценками. Грубость модели соответствует уровню точности экспериментальных данных, а также их интерпретации. Как уже говорилось выше, важную роль играет динамика контраста плотностей газа и частиц. Если конечные размеры частиц устанавливаются достаточно точно (и подтверждаются микроскопическими измерениями конденсированных продуктов), то на начальных стадиях близость плотностей газа и частиц может вносить сильные искажения, создавая впечатление замедленного роста. Такой эффект, вероятно, проявляется в видимом замедлении роста частиц и кластеров с увеличением размера заряда [46]. Аккуратное моделирование разлета, сопровождаемое расчетами малоуглового рассеяния, позволит уточнить динамику размеров и создаст предпосылки для более детального понимания роста частиц.

Кинетика коагуляции углерода при детонации впервые подробно обсуждалась в статье Шоу и Джонсона [1]. Отдавая должное этой важной работе, отметим, что с накоплением новых данных подход этих авторов стал выглядеть чрезмерно упрощенным. В частности, объяснение эффектов неидеальности детонации богатых углеродом ВВ типа ТНТ и ТАТБ неограниченным диффузионным ростом углеродных частиц в свете имеющейся сейчас информации следует как минимум уточнить.

В этих веществах из-за невысокой температуры детонации и присутствия водородсодержащих групп типичный размер частиц — единицы нанометров, и их рост блокируется уже на ранней стадии образованием фрактального геля. Дальнейшее выделение поверхностной энергии возможно только за счет разрушения геля при расширении среды. С такой сложной кинетикой и может быть связана неидеальность детонации ТНТ и ТАТБ (которая проявляется, в частности, в значительном разбросе экспериментальных данных для этих ВВ). Напротив, практически беспрепятственный рост, ограниченный только газодинамическим разлетом, наблюдается в БТФ, который является одним из наиболее ярких примеров идеально ВВ.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института гидродинамики СО РАН (проект 2.3.1.2.5, код научной темы: FWGG-2021-0004).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### ПРИМЕЧАНИЕ К КОРРЕКТУРЕ

При подготовке корректуры автор ознакомился со статьей [65], в которой экспериментально подтвержден ряд положений данной работы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Shaw M. S., Johnson J. D. Carbon clustering in detonations // *J. Appl. Phys.* — 1987. — V. 62, N 5. — P. 2080–2085. — DOI: 10.1063/1.339554.
2. Viecelli J. A., Ree F. H. Carbon clustering kinetics in detonation wave propagation // *J. Appl. Phys.* — 1999. — V. 86, N 1. — P. 237–248. — DOI: 10.1063/1.370722.
3. Волков К. В., Даниленко В. В., Елин В. И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // *Физика горения и взрыва.* — 1990. — Т. 26, № 3. — С. 123–125.
4. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. — М.: Энергоатомиздат, 2003.
5. 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. 79–83. — EDN: ZFMUET.

6. 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. — EDN: URRLOE.
7. 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. — EDN: QBALGF.
8. Greiner N. R., Phillips D. S., Johnson J. D., Volk F. Diamonds in detonation soot // Nature. — 1988. — V. 333. — P. 440–442. — DOI: 10.1038/333440a0.
9. Ершов А. П., Куперштох А. Л., Коломийчук В. Н. Образование фрактальных структур при взрыве // Письма в ЖТФ. — 1990. — Т. 16, № 3. — С. 42–46. — EDN: YFSJUX.
10. Ершов А. П., Куперштох А. Л. Образование фрактальных структур при взрыве // Физика горения и взрыва. — 1991. — Т. 27, № 2. — С. 111–117. — EDN: YFVZYP.
11. Даниленко В. В. Особенности синтеза детонационных наноалмазов // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 104–116. — EDN: NXVGAL.
12. Мальков И. Ю., Филатов Л. И., Титов В. М., Литвинов Б. В., Чувилин А. Л., Тесленко Т. С. Образование алмаза из жидкой фазы углерода // Физика горения и взрыва. — 1993. — Т. 29, № 4. — С. 131–134. — EDN: ZBXHFD.
13. Мальков И. Ю. Коагуляция углерода в условиях нестационарных течений продуктов детонации // Физика горения и взрыва. — 1994. — Т. 30, № 5. — С. 155–157.
14. 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 М. Г., Шеромов М. А. Применение синхротронного излучения для исследования детонационных и ударно-волновых процессов // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 5. — С. 104–113. — EDN: ONWCHV.
15. 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. — EDN: OOFRBX.
16. Ten K. A., Titov V. M., Prueel E. R., Kashkarov A. O., Tolochko B. P., Aminov Yu. A., Loboiko V. G., Muzyrga A. K., Smirnov E. B. Carbon condensation in detonation of high explosives // Proc. 15th Symp. (Int.) on Detonation. — 2014. — P. 369–374.
17. 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., Pavsky 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, N 24. — 245902. — DOI: 10.1063/1.4922866.
18. 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 M., Firestone M. A., Hubere 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 // Nat. Commun. — 2019. — V. 10. — 3819. — DOI: 10.1038/s41467-019-11666-z.
19. Purohit A., Velizhanin K. A. Kinetics of carbon condensation in detonation of high explosives: First-order phase transition theory perspective // J. Chem. Phys. — 2021. — V. 155, N 16. — 164302. — DOI: 10.1063/5.0064735.
20. Von Smoluchowski M. V. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen // Z. Phys. Chem. — 1917. — Bd 92. — S. 129–168.
21. Chandrasekhar S. Stochastic problems in physics and astronomy // Rev. Modern Phys. — 1943. — V. 15, N 1. — P. 1–89. — DOI: 10.1103/RevModPhys.15.1.
22. Hidy G. M. On the theory of the coagulation of noninteracting particles in Brownian motion // J. Colloid Sci. — 1965. — V. 20, N 2. — P. 123–144. — DOI: 10.1016/0095-8522(65)90003-6.
23. Friedlander S. K., Wang C. S. The self-preserving particle size distribution for coagulation by Brownian motion // J. Colloid Interface Sci. — 1966. — V. 22, N 2. — P. 126–132. — DOI: 10.1016/0021-9797(66)90073-7.
24. Bastea S. Transport properties of fluid mixtures at high pressures and temperatures. Application to the detonation products of HMX // Proc. of 12th Int. Detonation Symp., San Diego, CA, August 11–16, 2002. — P. 576–583.
25. Копышев В. П., Медведев А. Б., Хрусталев В. В. Модельная оценка вязкости продуктов взрыва конденсированных взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 2. — С. 84–93. — EDN: HRPDED.
26. Chevrot G., Sollier A., Pineau N. Molecular dynamics and kinetic study of carbon coagulation in the release wave of detonation products // J. Chem. Phys. — 2012. — V. 136, N 8. — 084506. — DOI: 10.1063/1.3686750.

27. **Ornellas D. L.** The heat and products of detonation of cyclotetramethylenetetranitramine, 2,4,6-trinitrotoluene, nitromethane, and bis[2,2-dinitro-2-fluoroethyl]formal // *J. Phys. Chem.* — 1968. — V. 72, N 7. — P. 2390–2394. — DOI: 10.1021/j100853a019.
28. **Ornellas D. L.** The heat and products of detonation in a calorimeter of CNO, HNO, CHNF, CHNO, CHNOF, and CHNOSi explosives // *Combust. Flame.* — 1974. — V. 23, N 1. — P. 37–46. — DOI: 10.1016/S0010-2180(74)80025-8.
29. **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. — EDN: ZBXJVF.
30. **Velizhanin K. A., Watkins E. B.** Modeling carbon condensation in detonation of high explosives: A tale of two approximations // *AIP Conf. Proc.* — 2023. — V. 2844, N 1. — 290013. — DOI: 10.1063/12.0020373.
31. **Сакович Г. В., Губаревич В. Д., Бадаев Ф. З., Брыляков П. М., Беседина О. А.** Агрегация алмазов, полученных из взрывчатых веществ // *Докл. АН СССР.* — 1990. — Т. 310, № 2. — С. 402–404. — EDN: VLLRCP.
32. **Kupershtokh A. L., Ershov A. P., Medvedev D. A.** Coagulation of carbon clusters in detonation front // *AIP Conf. Proc.* — 1996. — V. 370, N 1. — P. 393–396. — DOI: 10.1063/1.50804.
33. **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. — EDN: YILFTR.
34. **Hammons J. A., Nielsen M. H., Bagge-Hansen M., Bastea S., Shaw W. L., Lee J. R. I., Plavsky J., Sinclair N., Fezzaa K., Lauderbach L. M., Hodgkin R. L., Orlikowski D. A., Fried L. E., Willey T. M.** Resolving detonation nanodiamond size evolution and morphology at sub-microsecond timescales during high-explosive detonations // *J. Phys. Chem. C.* — 2019. — V. 123, N 31. — P. 19153–19164. — DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02692.
35. **Saffman P. G., Turner J. S.** On the collision of drops in turbulent clouds // *J. Fluid Mech.* — 1956. — V. 1, N 1. — P. 16–30. — DOI: 10.1017/S0022112056000020.
36. **Saffman P. G., Turner J. S.** Corrigendum on the collision of drops in turbulent clouds // *J. Fluid Mech.* — 1988. — V. 196. — P. 599. — DOI: 10.1017/S002211208800285X.
37. **Сафронов В. С.** Частный случай решения уравнения коагуляции // *Докл. АН СССР.* — 1962. — Т. 147, № 1. — С. 64–67.
38. **Головин А. М.** К вопросу о решении уравнения коагуляции дождевых капель с учетом конденсации // *Докл. АН СССР.* — 1963. — Т. 148, № 6. — С. 1290–1293.
39. **Lushnikov A. A.** Evolution of coagulating systems // *J. Colloid Interface Sci.* — 1973. — V. 45, N 3. — P. 549–556. — DOI: 10.1016/0021-9797(73)90171-9.
40. **Лушников А. А., Токарь Я. И.** Гамма-приближение для асимптотических спектров в коагулирующих системах // *Коллоид. журн.* — 1980. — Т. 40, № 3. — С. 570–574.
41. **Dimotakis P. E.** The mixing transition in turbulent flows // *J. Fluid Mech.* — 2000. — V. 409. — P. 69–98. — DOI: 10.1017/S0022112099007946.
42. **Satonkina N., Ershov A., Kashkarov A., Mikhaylov A., Prueel E., Rubtsov I., Spirin I., Titova V.** Electrical conductivity distribution in detonating benzotrifuroxane // *Sci. Rep.* — 2018. — V. 8. — 9635. — DOI: 10.1038/s41598-018-28028-2.
43. **Williams M. M. R.** A unified theory of aerosol coagulation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 1988. — V. 21. — P. 875–886. — DOI: 10.1088/0022-3727/21/6/004.
44. **Авраменко М. И.** О  $k-\varepsilon$  модели турбулентности. — 2-е изд. — Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ, 2010.
45. **Ершов А. П.** Моделирование синхротронной диагностики взрыва // *Письма в ЖТФ.* — 2001. — Т. 27, № 19. — С. 90–94. — EDN: RYQFEX.
46. **Рубцов И. А.** Двухстадийная модель конденсации углерода при детонации конденсированных взрывчатых веществ // *Сиб. физ. журн.* — 2022. — Т. 17, № 2. — С. 48–55. — DOI: 10.25205/2541-9447-2022-17-2-48-55. — EDN: FUYWAA.
47. **Rubtsov I. A., Ten K. A., Prueel E. R., Kashkarov A. O., Kremenko S. I., Voronin M. S., Shekhtman L. I., Zhulanov V. V., Tolochko B. P.** Methods to restore the dynamics of carbon condensation during the detonation of high explosives // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2019. — V. 1147. — 012038. — DOI: 10.1088/1742-6596/1147/1/012038.
48. **Bastea S.** Aggregation kinetics of detonation nanocarbon // *Appl. Phys. Lett.* — 2012. — V. 100, N 21. — 214106. — DOI: 10.1063/1.4722783.
49. **Sorensen C. M., Hageman W. B., Rush T. J., Huang H., Oh C.** Aerogelation in a flame soot aerosol // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — V. 80, N 8. — P. 1782–1785. — DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.1782.
50. **Долматов В. Ю.** Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // *Успехи химии.* — 2001. — Т. 70, № 7. — С. 687–708.

51. Krüger A., Kataoka F., Ozawa M., Fujino T., Suzuki Y., Alekseenskii A. E., Vul' A. Ya., Ōsawa E. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration // Carbon. — 2005. — V. 43, N 8. — P. 1722–1730. — DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.020.
52. Sorensen C. M. The mobility of fractal aggregates: a review // Aerosol Sci. Technol. — 2011. — V. 45, N 7. — P. 765–779. — DOI: 10.1080/02786826.2011.560909.
53. Выскубенко Б. А., Даниленко В. В., Лин Э. Э., Мазанов В. А., Серова Т. В. Влияние масштабных факторов на размеры и выход алмазов при детонационном синтезе // Физика горения и взрыва. — 1992. — Т. 28, № 2. — С. 108–109.
54. Анисичкин В. Ф. Явление резонансной твердофазной коалесценции малых частиц алмаза в продуктах взрыва // Хим. физика. — 1993. — Т. 12, № 5. — С. 605–608.
55. Кондриков Б. Н., Сумин А. И. Уравнение состояния газов при высоком давлении // Физика горения и взрыва. — 1987. — Т. 23, № 1. — С. 114–122.
56. Finger M., Lee E., Helm F. H., et al. The effect of elemental composition on the detonation behavior of explosives // Proc. 6th Symp. (Int.) on Detonation. — 1976. — P. 710–722.
57. Mader C. L. Numerical Modeling of Detonations. — Berkeley: Univ of California Press, 1979.
58. Chirat R., Baute J. An extensive application of WCA4 equation of state for explosives // Proc. 8th Symp. (Int.) on Detonation. — 1985. — P. 751–761.
59. Tanaka K. Detonation properties of high explosives calculated by revised Kihara — Hikita equation of state // Proc. 8th Symp. (Int.) on Detonation. — 1985. — P. 548–557.
60. Hobbs D. B., Baer M. R. Calibrating the BKW-EOS with a large product species data base and measured C-J properties // Proc. 10th Int. Detonation Symp. — 1993. — P. 409–418.
61. Прууэл Э. Р. Скоростная рентгеновская томография и уравнение состояния продуктов детонации конденсированных взрывчатых веществ: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Ин-т гидродинамики СО РАН. — Новосибирск, 2022.
62. 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. — EDN: RNKQFN.
63. Гогуля М. Ф., Бражников М. А. Температуры продуктов детонации конденсированных взрывчатых веществ. I. Твердые ВВ // Хим. физика. — 1994. — Т. 13, № 1. — С. 52–63.
64. Анисичкин В. Ф., Долгушин Д. С., Петров Е. А. Влияние температуры на процесс роста ультрадисперсных алмазов во фронте ДВ // Физика горения и взрыва. — 1995. — Т. 31, № 1. — С. 109–112.
65. Hammons J. A., Nielsen M. H., Bagge-Hansen M., Bastea S., May C., Shaw W. L., Martin A., Li Y., Sinclair N., Lauderbach L. M., Hodgkin R. L., Orlikowski D. A., Fried L. E., Willey T. M. Sub-microsecond aggregation during detonation synthesis of nanodiamond // J. Phys. Chem. Lett. — 2021. — V. 12, N 22. — P. 5286–5293. — DOI: 10.1021/acs.jpcclett.1c01209.

*Поступила в редакцию 03.04.2024.*

*Принята к публикации 15.05.2024.*