

Инструмент, порошки, пасты

УДК 546.26.057:662.237.3

В. Ю. Долматов

Федеральное государственное унитарное предприятие
“Специальное конструкторско-технологическое бюро
“Технолог”, г. Санкт-Петербург, Россия
diamondcentre@mail.ru

Влияние условий детонационного синтеза на выход конденсированного углерода и детонационного наноалмаза на примере смесового заряда тротила и гексогена

Исследовано соотношение теоретического и практического выхода конденсированного углерода в постдетонационных процессах синтеза наноалмазов. Показано их практическое совпадение при оптимальном ведении процесса синтеза. Выход конденсированного углерода при промышленном синтезе составляет 12,0 % (по массе), детонационных наноалмазов ~ 8,16 % (по массе), содержание ДНА в АШ – до 68 % (по массе).

Ключевые слова: детонация, кислородный баланс, конденсированный углерод, детонационный наноалмаз, условия детонационного синтеза, выход наноалмаза и конденсированного углерода.

ВВЕДЕНИЕ

Выход детонационных наноалмазов (ДНА), как и постдетонационного конденсированного углерода – алмазосодержащей шихты (АШ), зависит не только от p , T -условий процесса, но и от степени окисления углерода, содержащегося в молекулах смесового взрывчатого вещества (ВВ), состоящего из 2,4,6-тринитротолуола (тротила) и циклотриметилентринитрамина (гексогена). Максимально возможный выход ДНА и АШ при подрыве зарядов тротил–гексоген (ТГ) все еще носит дискуссионный характер [1–8].

Количество “свободного” углерода, выделяющегося в процессе детонации углеродсодержащего ВВ формулы $C_aH_bN_cO_d$ (a , b , c , d – количество атомов углерода, водорода, азота, кислорода в молекуле соответственно) определяется в значительной степени его кислородным балансом, рассчитываемым по формуле [9]

$$КБ = \frac{16 \left[d - \left(2a + \frac{b}{2} \right) \right]}{МВ} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где МВ – молекулярный вес.

© В. Ю. ДОЛМАТОВ, 2018

Во многих работах именно содержание углерода в молекулах исходных ВВ (в данном случае в смеси тротила и гексогена) выдают за максимальный теоретический выход конденсированного углерода (в нашем случае – АШ). Для смеси ТГ 50/50 он составляет $\sim 26,5\%$ ¹.

Однако это не так, поскольку взрыв – это процесс быстрого окисления углерода и водорода до их газообразных оксидов. При этом окислительно-восстановительные реакции идут сразу за фронтом детонационной волны в зоне химических реакций (зона химпика), толщиной в сотни микрон. В зоне химпика для ТГ 50/50 развиваются давления ~ 21 ГПа (~ 210000 атм) и температура ~ 3500 К. Плотность плазмы в зоне химпика $\sim 2,2$ г/см³. При такой температуре и плотности осуществляются только радикальные реакции (десятки и сотни видов реакций одномоментно). Время образования ДНА – $\sim 0,1$ – $0,2$ мкс ($0,1$ – $0,2$) $\cdot 10^{-6}$ с), до 90 % ДНА образуется в зоне химпика.

Очень быстрый спад температуры и давления во время разлета газообразных продуктов реакции (до 88 % от массы исходного ВВ) закаливает образовавшиеся частицы ДНА и не дает им полностью графитизироваться.

При замещении обычных C^{12} на радиоактивные C^{13} и C^{14} в молекулах тротила и гексогена было установлено, что в кристаллите ДНА содержится ~ 90 – 95% атомов углерода из тротила и только 5 – 10% атомов углерода из гексогена [10, 11].

В [12] показано, что процесс образования ДНА носит, скорее всего, не физический, а химический характер. Атомарного углерода в продуктах взрыва (зона химпика) практически нет (для этого в 4 – 5 раз меньше энергии выделяется при взрыве), а есть радикал-димер C_2 , он, скорее всего, и есть “кирпичик” для создания наноалмаза через возможное образование адамантана.

Размер ДНА в 4 – 6 нм определяется малым временем процесса синтеза и накопления дефектов в растущем внешнем слое кристаллита ДНА [13].

Понятно, для того, чтоб взрыв вообще осуществился, необходимо, чтобы значительная часть углерода перешла в газообразное состояние. Исходя из (1), предполагается, что процесс окисления углерода идет до CO_2 , а водорода – до H_2O .

Для синтеза ДНА КБ должен быть отрицательным, в этом случае количество окислителя (кислорода) будет недостаточно для окисления всего углерода и водорода, содержащихся в молекулах ВВ, и “лишний” углерод будет выделяться в конденсированном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения продуктов взрыва использовали стандартную камеру Альфа-2М емкостью $2,14$ м³. Масса литого заряда ТГ 50/50 составляла 700 г (350 г тротила – $1,54$ моль, 350 г гексогена – $1,58$ моль), заряд был цилиндрическим, длина заряда в два раза превышала диаметр, плотность заряда была равна $1,62$ г/см³.

Использовали классический вариант синтеза ДНА из смеси тротила (КБ = -74% , в молекуле содержится $37,0\%$ углерода) и гексогена (КБ = $-21,6\%$, в молекуле содержится $16,22\%$ углерода).

КБ смеси ТГ 50/50 равен $-47,8\%$, т. е. около половины углерода в молекулах тротила и гексогена теоретически могут выделиться в конденсированном (твердом) состоянии.

Учитывая число Авогадро, всего молекул тротила в $1,54$ моля будет $9,273 \cdot 10^{23}$, а молекул гексогена – $9,51 \cdot 10^{23}$.

¹ Здесь и далее состав приведен в % (по массе).

То есть теоретически в “свободном состоянии” должно выделиться $(9,273 \cdot 10^{23} \cdot 0,37 + 9,51 \cdot 10^{23} \cdot 0,1622) \cdot 0,478 = 2,376 \cdot 10^{23}$ атомов углерода, что составляет “выход” свободного углерода на исходную массу ВВ $\sim \frac{2,376 \cdot 10^{23}}{18,78 \cdot 10^{23}} = 12,65 \%$. Часть этого количества углерода существует в виде

ДНА, а часть – в виде неалмазного углерода.

Однако процесс подрыва ВВ не идеален. На конечный результат влияет, по крайней мере, десять управляющих параметров:

- состав заряда [14];
- плотность заряда [5];
- кислородный баланс ВВ [5];
- теплоемкость и плотность газов во взрывной камере [14];
- форма заряда ВВ [15];
- соотношение массы заряда ВВ и емкости взрывной камеры [14];
- соотношение длины и диаметра заряда [16];
- наличие или отсутствие бронировки (оболочки) заряда [14, 15];
- состав бронировки заряда [16];
- сила инициирующего импульса для подрыва заряда ВВ [15].

Кроме того, на выход АШ и ДНА влияет место размещения заряда во взрывной камере, наличие восстановительной среды во взрывной камере [17, 18], а на качество АШ и ДНА – состав внутренней стенки взрывной камеры.

В [19] был экспериментально проанализирован состав газовой среды взрывной камеры при подрыве ТГ 40/60 в различной начальной газовой среде (в воздухе, азоте, углекислом газе), так называемый “сухой” подрыв в газовой среде. Последующие заряды взрывали в газовой среде, созданной предыдущими подрывами. После каждого подрыва (их было пять для каждой исходной газовой среды) осуществляли забор среды для изучения основного газового состава.

Все эксперименты проводили во взрывной камере Альфа-2М ($2,14 \text{ м}^3$) с прессованными зарядами ТГ 40/60 массой $0,65 \text{ кг}$ плотностью $1,62 \text{ г/см}^3$.

Результаты, полученные на хроматографе Газохром 3101 с точностью не ниже $1,5 \%$, приведены в таблице. К пятому подрыву газовую среду во взрывной камере считают установившейся и мало изменяющейся при дальнейших подрывах. К сожалению, выход АШ и ДНА авторами не приведен.

Было установлено, что вне зависимости от исходной газовой атмосферы в камере количество монооксида углерода возрастает с увеличением номера эксперимента. Следует отметить, что монооксид углерода при расчетах отсутствует как неустойчивый и появляется только по изэнтропе продуктов взрыва при их расширении до удельных объемов $10^{-1} \text{ м}^3/\text{кг}$ [20].

Из таблицы следует, что количество СО превышает количество CO_2 в $1,5\text{--}3,0$ раза в зависимости от вида исходного газа во взрывной камере.

Очень показательны эксперименты в азотной газовой среде (при отсутствии углеродсодержащих газов и малом количестве кислорода), где количество СО превышает CO_2 в $3,16$ раза. Это, скорее всего, говорит о большем влиянии постдетонационных процессов, чем детонационных.

Монооксид углерода появляется как продукт возможного недоокисления конденсированного углерода, так и вследствие вторичных реакций, например реакции генераторного газа:



равновесие которой смещается вправо с повышением температуры. Кроме того, при ударном нагружении CO_2 могут также возникнуть условия для диссоциации на CO и O_2 .

Состав газовой среды во взрывной камере (исходный и после пятого подрыва), ТГ 40/60

Газ	Состав газовой среды, % (по объему)							
	Исходная среда							
	Воздух		Азот		CO_2 (40 % (по объему))		CO_2 (60 % (по объему))	
	I	II	I	II	I	II	I	II
CO_2	0	11,0	0	7,6	41,6	21,0	60,0	25,0
CO	0	25,0	0	24	0	33,0	0	39,0
O_2	21	0,7	5,6	1,0	12	1,0	13,0	1,9
H_2	0	5,0	0	5,0	0	7,0	0	5,6
N_2	76	57,0	94,4	62,0	46,0	37,0	26,0	26,0
CH_4	0	0,52	0	0,5	0	0,5	0	0,71

Примечание. I – исходное состояние среды; II – состояние после пятого подрыва.

Обращает на себя внимание аномально высокое содержание водорода, которое может образоваться при реакции (3):



что также уменьшает количество конденсированного углерода.

Следует отметить, что многолетний опыт экспериментальной и промышленной наработки ДНА и АШ показал, что подрыв заряда ТГ 50/50 в водной бронировке, содержащей гидразин, аммиак, мочевины, трилон Б, борную кислоту, аминотетразон приводит к среднему выходу АШ равному $\sim 11\%$, а ДНА – $\sim 5,6\%$.

Введение органических и неорганических соединений в заряд ТГ 50/50 приводит к выходу АШ $\sim 13\%$, однако выход ДНА падает до $4,0\%$.

Многолетние промышленные наработки АШ и ДНА в оптимальных условиях с использованием состава ТГ 50/50 и бронировки водным раствором уротропина [9, 10] позволили достичь стабильного выхода АШ равного 12% при содержании ДНА в АШ до 68% (выход ДНА в расчете на исходные ВВ – до $8,16\%$).

Максимальный выход ДНА при использовании ТГ 50/50 может достигать $\frac{9,273 \cdot 10^{23} \cdot 0,37 \cdot 0,478 \cdot 0,9 + 9,51 \cdot 10^{23} \cdot 0,1622 \cdot 0,478 \cdot 0,1}{18,78 \cdot 10^{23}} \cdot 100\% = 8,25\%$.

Таким образом, реальный выход ДНА, полученный автором, близок к идеальному.

ВЫВОДЫ

Впервые показано практическое совпадение теоретически предсказанного выхода АШ и его реального количества при оптимальном ведении процесса синтеза ДНА.

Имеется значительное расхождение теоретического (по кислородному балансу с учетом числа Авогадро) и реального состава газообразных продуктов взрыва.

Выход АШ при оптимальном детонационном синтезе составляет $12,0\%$, детонационных наноалмазов – $\sim 8,16\%$, содержание ДНА в АШ – до 68% .

Досліджено співвідношення теоретичного і практичного виходу конденсованого вуглецю в постдетонаційних процесах синтезу наноалмазів. Показано їх практичний збіг при оптимальному веденні процесу синтезу. Вихід конденсованого вуглецю при промисловому синтезі становить 12,0 % (за масою), детонаційних наноалмазів – 8,16 % (за масою), вміст ДНА в АШ – до 68 % (за масою).

Ключові слова: детонація, кисневий баланс, конденсований вуглець, детонаційні наноалмази, умови детонаційного синтезу, вихід наноалмазів і конденсованого вуглецю.

A ratio between the predicted and actual yields of condensed carbon in post-detonation processes of nanodiamond synthesis has been studied. These values are shown to closely coincide when optimal synthesis conditions are ensured. The yields of condensed carbon and detonation nanodiamonds in the industrial synthesis are 12.0 wt % and 8.16 wt %, respectively; the DND concentration in DS is up to 68 wt %.

Keywords: detonation, oxygen balance, condensed carbon, detonation nanodiamond, detonation synthesis conditions, yield of nanodiamond and condensed carbon.

1. Лямкин А. Н., Петров Е. А., Еришов А. П., Сакович Г. В., Ставер А. М., Тутов В. М. Получение алмазов из взрывчатых веществ // ДАН СССР. – 1988. – **302**. – № 3. – С. 611–613.
2. Петров Е. А., Сакович Г. В., Брыляков П. М. Условия сохранения алмазов в процессе детонационного получения // Там же. – 1990. – **313**, № 4. – С. 862–863.
3. Долматов В. Ю. О механизме детонационного синтеза наноалмазов // Сверхтв. материалы. – 2008. – № 4. – С. 25–34.
4. Dolmatov V. Detonation nanodiamonds (Chapter 21) // Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes and Nanodiamonds / Ed. Klaus D. Sattler. – New York, USA: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016. – Vol. I. – 614 p.
5. Долматов В. Ю. Оценка применимости зарядов взрывчатых веществ для синтеза детонационных наноалмазов // Сверхтв. материалы. – 2016. – № 5. – С. 109–113.
6. Долматов В. Ю., Vehanen A., Myllymäki V. Влияние состава водной бронировки заряда из сплава тротила с гексогеном на выход и качество детонационного наноалмаза и алмазной шихты при детонационном синтезе // Там же. – 2017. – № 2. – С. 88–92.
7. *Nanodiamonds: Advanced Material Analysis, Properties and Applications.* – Ed. Jean-Charles Arnault, Elsevier, 2017. – 476 p.
8. Даниленко В. В. Взрыв: физика, техника, технология. – М.: Энергоатомиздат, 2010. – 784 с.
9. *Физика взрыва: В 2 т. Т. 1 / Под ред. Л. П. Орленко.* – М.: Физматлит, 2004. – 832 с.
10. Козырев Н. В., Сакович Г. В., Сен Чел Су, Штейн М. С. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов // V Всесоюз. совещание по детонации, Красноярск, 5–12 авг. 1991 г.: Сб. докл. – Красноярск, 1991. – Т. 1. – С. 176–179.
11. Козырев Н. В., Брыляков П. М., Сакович Г. В., Сен Чел Су, Штейн М. С. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов // ДАН СССР. – 1990. – **314**, № 4. – С. 889–891.
12. Долматов В. Ю., Мюллюмаки В., Веханен А. Возможный механизм образования наноалмаза при детонационном синтезе // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 3. – С. 19–28.
13. Долматов В. Ю., Юрьев Г. С., Мюллюмаки В., Королев К. М. Почему детонационные наноалмазы маленькие // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 2. – С. 21–28.
14. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. – СПб.: Профессинал, 2011. – 536 с.
15. Даниленко В. В. Взрыв: физика, техника, технология. – М.: Энергоатомиздат, 2010. – 784 с.
16. Даниленко В. В. Особенности синтеза детонационных наноалмазов // Физика горения и взрыва. – 2005. – **41**, № 5. – С. 104–116.
17. Пат. 2359902 РФ. Алмаз-углеродный материал и способ его получения / В. Ю. Долматов. – Заявл. 30.12.2005; Опубли. 12.07.2007 (аналоги: Pat. 7,862,792 B2 US. Diamond-carbon material and a method for the production thereof / V. Yu. Dolmatov. – Publ. 04.01.2011; Pat. 11 205 003 807.6 B4 DE. Diamant-Kohlenstoffmaterial und Verfahren zu

- seiner Herstellung / V. Yu. Dolmatov. – Ver. 28.03.2013; Пат. 5572317 Япония. Алмаз-углеродный материал и способ его получения / В. Ю. Долматов. – Рег. 04.07.2014.)
18. Пат. 2348580 РФ. Наноалмаз и способ его получения / В. Ю. Долматов. – Заявл. 30.12.2005; Опубли. 12.07.2007 (аналоги: Pat. 7,867,467 B2 US. Nanodiamond and a method for the production thereof / V. Yu. Dolmatov. – Publ. 11.01.2011; Pat. 11 205 003 808.4 B4 DE. Nanodiamant und Verfahren zu seiner Herstellung / V. Yu. Dolmatov. – Ver. 28.03.2013; Пат. 5553991 Япония. Наноалмаз и способ его получения / В. Ю. Долматов. – Рег. 06.06.2014; Pat. 10-1203835 Republic Korea. Nanodiamond and method of production of thereof / V. Dolmatov. – Reg. 16.11.2012).
19. Кузьмин И. Г., Лямкин А. И., Ставер А. М. Экспериментальное изучение состава газообразных продуктов детонации конденсированного ВВ в различных атмосферах // Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства: Препринт. – Красноярск, КрПИ, 1990. – С. 23–28.
20. Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. И. Методы расчета равновесных термодинамических параметров и состава продуктов детонации конденсированных веществ: Препринт. – Черноголовка: ОИФ АН СССР, 1983.

Поступила 20.12.17