

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ОКТОГЕНА НА СИНТЕЗ НАНОАЛМАЗОВ В ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛНАХ

Н. В. Козырев, Б. В. Ларионов, Г. В. Сакович

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, 659322 Бийск, admin@ipcet.ru

Экспериментально исследовано влияние дисперсности октогена в сплавах с тротилом на процесс синтеза наноалмазов в детонационной волне. Изучены смеси с содержанием ТНТ от 40 до 90 %, удельная площадь поверхности октогена варьировалась в диапазоне  $5 \div 510 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Показано, что для всех смесей с ростом дисперсности октогена увеличивается выход наноалмазов, при этом максимальный выход смещается в сторону сплавов с повышенным содержанием тротила. Для объяснения результатов предложена модель, основанная на отсутствии термодинамического равновесия между компонентами гетерогенного взрывчатого вещества при детонации.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, детонационный синтез, наноалмазы.

### ВВЕДЕНИЕ

Существующие в настоящее время промышленные способы синтеза наноалмазов в детонационной волне из собственного углерода взрывчатых веществ (ВВ) основаны на использовании гетерогенных смесей тротила с более мощным ВВ-сенсibilизатором: октогеном или гексогеном. В то время как вопросы оптимизации состава ВВ и условий синтеза достаточно подробно исследованы [1–3], влияние дисперсности компонентов практически не изучено. Показано, что уменьшение размера частиц октогена приводит к росту выхода наноалмазов в процессе детонационного синтеза [4]. Подобный эффект обнаружен и для смеси тротила с другими нитраминами [5]. Это указывает на важность учета дисперсности компонентов смесевых ВВ при изучении процессов в детонационных волнах.

Данная работа посвящена исследованию влияния дисперсности октогена на процесс синтеза наноалмазов в детонационной волне из смесей тротила с октогеном.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследовались сплавы тротил/октоген (ТО) с содержанием сенсibilизатора  $10 \div 60 \%$ , удельная площадь поверхности октогена ( $S_{\text{НМХ}}$ ) варьировалась в диапазоне  $5 \div 510 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Изменение  $S_{\text{НМХ}}$  достигалось измельчением кристаллов октогена в водной суспензии с использованием дезинтегратора. Процесс проводился следующим образом. Водная суспензия продукта подавалась в центр

рабочей камеры дезинтегратора. Под действием центробежных сил кристаллы твердой фазы отбрасывались к периферии, проходя между радиально-коаксиальными пальцами дисков. При этом частицы продукта испытывали многократные соударения со скоростью до 180 м/с, в результате чего происходило измельчение кристаллов. Экспериментальная отработка дезинтеграторного способа показала, что величина  $S_{\text{НМХ}}$  зависит главным образом от частоты вращения дисков и в малой степени от модуля суспензии и кратности обработки [6]. Дисперсность крупнокристаллического октогена измерялась рассевом на ситах с соответствующим расчетом удельной площади поверхности. Для высокодисперсного продукта на седиментографе «SEISHIN SKC-2000» определялось распределение частиц по размерам и рассчитывались величина  $S_{\text{НМХ}}$  и среднemasсовый диаметр частиц ( $d_{\text{НМХ}}$ ).

Методика проведения детонационного синтеза и анализа конденсированных продуктов взрыва описана в [3]. Использовались литые заряды диаметром 38 мм, массой 100 г. Подрыв заряда осуществлялся во взрывной камере объемом  $0.175 \text{ м}^3$  в среде азота с начальным давлением 0.8 МПа с использованием промежуточно детонатора — таблетки прессованного флегматизированного гексогена диаметром 20 мм и массой 8 г.

По результатам детонационного синтеза и анализа полученных образцов рассчитывались следующие величины:

— выход конденсированного углерода

Таблица 1  
Результаты экспериментов по выходу конденсированного углерода

ВВ	$S_{\text{НМХ}}, \text{м}^2/\text{кг}$	$d_{\text{НМХ}}, \text{мкм}$	$\rho_0, \text{г}/\text{см}^3$	$B_{\text{сс}}, \%$
ТО 90/10	$\approx 5$	$\approx 350$	$1.61 \pm 0.01$	16.48
ТО 80/20	$\approx 5 \div 510$	$\approx 350 \div 8.83$	$1.65 \pm 0.02$	$14.80 \div 15.69$
ТО 70/30	$\approx 5 \div 510$	$\approx 350 \div 8.83$	$1.68 \pm 0.01$	$13.37 \div 13.46$
ТО 60/40	$\approx 5 \div 510$	$\approx 350 \div 8.83$	$1.70 \pm 0.01$	$11.55 \div 11.78$
ТО 50/50	$\approx 5 \div 340$	$\approx 350 \div 13.80$	$1.72 \pm 0.01$	$10.22 \div 10.75$
ТО 40/60	$\approx 5 \div 100$	$\approx 350 \div 31.50$	$1.74 \pm 0.01$	$8.62 \div 9.25$

(КУ) относительно массы заряда ( $B_{\text{сс}} = 100 \times m_{\text{сс}}/m_0, \%$ );

— выход наноалмазов относительно массы заряда ( $B_{\text{нд}} = 100 \cdot m_{\text{нд}}/m_0, \%$ );

— содержание наноалмазов в КУ ( $C_{\text{нд}} = 100 \cdot m_{\text{нд}}/m_{\text{сс}}, \%$ ). Здесь  $m_{\text{сс}}, m_{\text{нд}}$  — массы полученных в результате подрыва конденсированного углерода и наноалмаза соответственно;  $m_0$  — масса заряда. Каждая экспериментальная точка представляет собой среднее арифметическое 2–6 опытов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В табл. 1 приведены результаты по выходу КУ для различных сплавов тротил/октоген (в обозначении ВВ первая цифра показывает массовое содержание ТНТ в смеси): диапазон изменения  $S_{\text{НМХ}}$  и  $d_{\text{НМХ}}$ , средние для всего диапазона значения плотности заряда ( $\rho_0$ ) и выход КУ при крайних значениях дисперсности. Следует отметить, что выход КУ для всех изученных сплавов несколько возрастает при уменьшении размера частиц октогена, однако экспериментальная погрешность не позволяет более определенно судить о характере этой зависимости и отличиях для разных составов.

На рис. 1 представлена зависимость содержания наноалмазов в КУ от состава смеси при различной дисперсности октогена. При использовании крупнокристаллического сенсibilизатора наблюдается рост содержания наноалмазов в КУ с увеличением доли этого компонента в смеси во всем исследованном диапазоне концентраций. Повышение количества высокодисперсного октогена в составе смеси приводит к более быстрому росту  $C_{\text{нд}}$ , а затем, по достижении максимального значения, содержание наноалмазов в КУ не меняется. Состав смеси, при котором  $C_{\text{нд}}$  выходит на плато, достигая

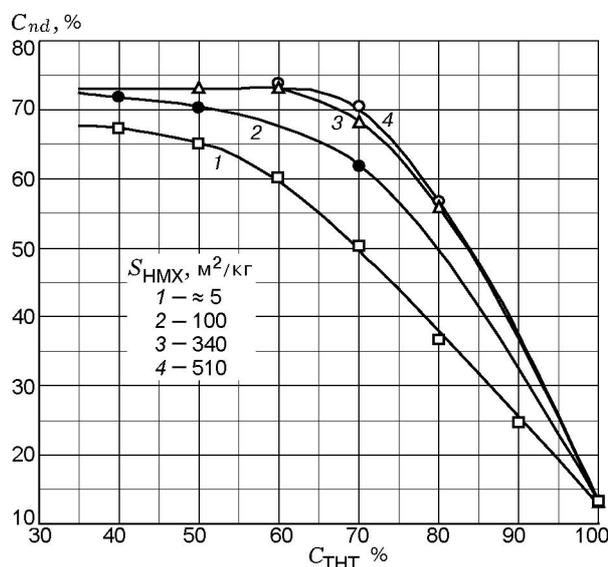


Рис. 1. Зависимости содержания наноалмазов в КУ от состава смесей тротил/октоген при различных дисперсностях октогена

максимального значения, зависит от дисперсности октогена. Чем меньше размер частиц сенсibilизатора, тем при меньшем его содержании величина  $C_{\text{нд}}$  достигает стационарного значения. Стационарная концентрация наноалмазов в КУ зависит от конкретных условий синтеза (формы, геометрии заряда, наличия оболочки, мощности инициирования и т. д.) и сохранения наноалмазов (состав газовой среды, соотношение массы заряда и объема взрывной камеры, условия охлаждения продуктов взрыва) [2–4]. В условиях данных экспериментов эта величина составляет  $\approx 73 \%$ . Очевидно, что она должна также зависеть от физико-химических свойств взрывчатых компонентов, составляющих смесь. Изменение какого-либо из перечисленных условий может привести к изме-

нению стационарного значения  $C_{nd}$ . Для проверки данного предположения проведен синтез наноалмазов из сплава ТО 70/30 с высокодисперсным октогеном ( $S_{НМХ} = 510 \text{ м}^2/\text{кг}$ ,  $d_{НМХ} = 8.83 \text{ мкм}$ ) с использованием зарядов диаметром 30 мм, остальные условия синтеза аналогичны описанным выше. При этом отношение длины к диаметру заряда увеличилось с 1.4 (для заряда диаметром 38 мм) до 2.8, что привело к росту выхода и содержания наноалмазов в КУ. Получены следующие средние по двум экспериментам результаты (для состава ТО 70/30):  $B_{cc} = 13.73 \pm 0.17 \%$ ;  $B_{nd} = 11.19 \pm 0.08 \%$ ;  $C_{nd} = 81.51 \pm 1.54 \%$ .

На рис. 2 представлены зависимости выхода наноалмазов от содержания тротила в смеси при разных дисперсностях октогена. Для всех исследованных смесей выход имеет максимум, наличие которого объясняется различием в кислородном балансе компонентов. Состав смеси, при котором величина  $B_{nd}$  достигает максимального значения, зависит от дисперсности октогена и с ростом его удельной площади поверхности смещается в сторону повышения содержания ТНТ. Так, для крупнокристаллического октогена максимальный выход наноалмазов ( $6.94 \pm 0.16 \%$ ) наблюдается при содержании ТНТ в смеси 60 %, а для высокодисперсного продукта с удельной площадью поверхности  $510 \text{ м}^2/\text{кг}$  наибольший выход ( $9.47 \pm 0.32 \%$ ) получен для смеси ТО 70/30.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При изучении детонационного синтеза из гетерогенных смесей с использованием изотопного метода обнаружена разная степень участия углеродных атомов тротила и гексогена (или октогена) в образовании наноалмазов [7]. Основная доля алмазов образуется из ТНТ, в то время как вклад гексогена (октогена) в этот процесс непропорционально мал. Для объяснения полученных результатов предложен подход, основанный на отсутствии заметного перемешивания продуктов полураспада исходных молекул за время химической реакции в детонационной волне. Смещение происходит только в узкой зоне вблизи поверхности раздела компонентов; в остальных областях компоненты разлагаются отдельно с образованием различных продуктов. Таким образом, в зоне химических реакций существует по крайней мере три области, различающиеся составом продуктов: уз-

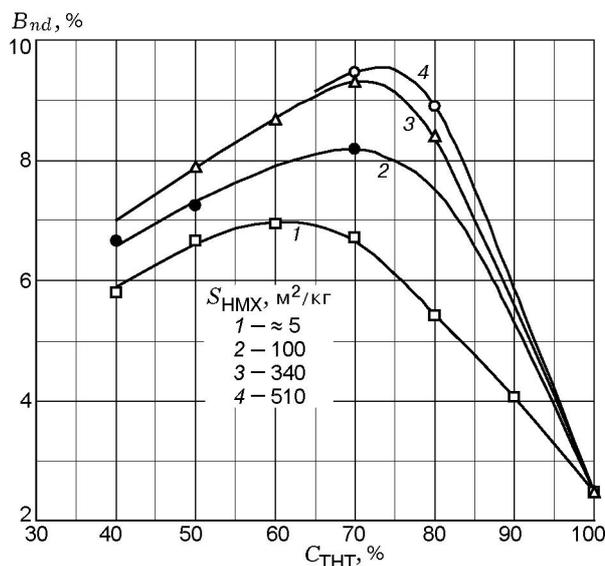


Рис. 2. Зависимости выхода наноалмазов от содержания тротила в смеси при различных дисперсностях октогена

кая зона перемешивания вблизи границы раздела компонентов и две области («микрообъемы») — чистого ТНТ и сенсibilизатора, где компоненты реагируют раздельно.

Рассмотрение указанного подхода позволяет выделить несколько ситуаций, которые могут реализоваться при детонации гетерогенных смесевых ВВ.

1. Давление, температура и состав продуктов детонации в зонах раздельного реагирования различных компонентов не успевают выровняться за время реакции. Такая ситуация реализуется для грубодисперсных смесей, в которых размеры частиц сенсibilизатора и средние расстояния между ними сравнимы или превышают ширину зоны химических реакций детонационной волны. Это случай полного термодинамического неравновесия.

2. Давление между различными компонентами успевает выровняться, но тепловое и концентрационное равновесие между ними не устанавливается.

3. В зоне химических реакций устанавливаются средние значения давления и температуры, однако разные точки зоны по сечению характеризуются различным составом продуктов.

4. Достигается полное термодинамическое равновесие с одинаковыми давлением, температурой и составом продуктов детонации во всех точках по сечению зоны химических реакций

(граничные эффекты здесь не рассматриваются).

Существование таких ситуаций показано для детонации смесей ВВ с инертными добавками [8, 9], отличие рассматриваемых в данной работе гетерогенных сплавов состоит в том, что оба компонента — взрывчатые вещества, способные к быстрому самоподдерживающемуся разложению. Здесь не затрагивается, видимо, малореальный для данных составов случай так называемой газодинамической неравновесности, когда «микрообъемы» исходных компонентов имеют различные массовые скорости. Для смесей ВВ с инертной добавкой в зависимости от ее плотности и размера частиц такой случай может реализоваться [10].

Количество и фазовый состав конденсированного углерода определяются следующими факторами. Во-первых, кислородным балансом ВВ. Чем меньше кислородный баланс, тем больше концентрация свободного углерода и большее его количество конденсируется в твердом виде. Во-вторых, физико-химическими свойствами ВВ, основными из которых являются плотность и энтальпия образования. Кислородный баланс и физико-химические свойства взрывчатого вещества определяют его энергетику, давление и температуру в зоне химических реакций. При детонации гетерогенных смесей ВВ в отсутствие термодинамического равновесия «микрообъемы» исходных компонентов характеризуются различным содержанием свободного углерода и могут отличаться, по крайней мере, температурой (а в зависимости от дисперсности компонентов — и давлением). Эти «микрообъемы» будут располагаться в разных местах фазовой диаграммы углерода. При этом конденсация свободного углерода протекает в разных условиях, что может приводить к различиям в фазовом составе. В предельном случае возможна ситуация, когда в «микрообъеме» одного из компонентов реализуются условия термодинамической стабильности алмазной фазы, а для другого компонента — условия стабильности графита (сажи) или даже нанокнопель жидкого углерода в случае использования ВВ с очень высокой детонационной температурой. Кроме того, следует отметить, что взрывчатые компоненты различаются структурой молекулы и скоростями реакций ее распада, как на начальной стадии, так и в процессе формирования конечного состава ПД. В случае, когда скорость распада одного

из компонентов смеси значительно выше, второй компонент будет вести себя до некоторой степени как инертная добавка.

Изменение дисперсности компонентов приводит к перераспределению их долей вне зоны смешения и внутри нее, поскольку объем этой зоны пропорционален площади поверхности раздела компонентов. Этот объем также зависит от состава смеси, чем объясняется увеличение доли наноалмазов, образующихся из гексогена, с ростом его содержания в смеси с тротилом [7]. Кроме того, повышение дисперсности октогена приводит к росту скорости выравнивания детонационных параметров по сечению зоны химических реакций. Поскольку данный сенсibilизатор является существенно более мощным ВВ, чем тротил, это приводит к более равномерному нагружению последнего повышенным давлением и уменьшению доли областей «недонагруженного» ТНТ.

В табл. 2 представлены результаты исследования влияния дисперсности октогена на выход наноалмазов с использованием метода меченых атомов. Здесь  $\eta_{nd}^{TNT}$  — доля наноалмазов, образовавшихся из углерода тротила;  $B_{nd}^{TNT}$  — выход наноалмазов из ТНТ по отношению к его массе в смеси.

Из табл. 2 следует, что для смесей с относительно небольшим содержанием октогена (30 %) суммарный выход наноалмазов существенно (почти в 1.5 раза) возрастает при повышении дисперсности сенсibilизатора, причем этот рост связан главным образом с увеличением выхода из тротила. Вклад октогена в этот процесс сравнительно невелик. Рост выхода наноалмазов при уменьшении размера частиц октогена для таких смесей обусловлен повышением скорости осреднения давления и температуры и снижением доли «недонагруженного» тротила (разлагающегося в области

Таблица 2

Результаты экспериментов с использованием меченого тротила и октогена различной дисперсности

ВВ	$d_{HMX, \text{ мкм}}$	$B_{nd}, \%$	$\eta_{nd}^{TNT}, \%$	$B_{nd}^{TNT}, \%$
ТО 70/30	$\approx 350$	$6.72 \pm 0.14$	$90.5 \pm 4.4$	8.7
	8.83	$9.47 \pm 0.32$	$92.7 \pm 4.6$	12.6
ТО 50/50	$\approx 350$	$6.65 \pm 0.20$	$92.7 \pm 3.8$	12.3
	13.80	$7.88 \pm 0.24$	$78.2 \pm 3.1$	12.3

с параметрами термодинамической стабильности неалмазных форм углерода). Наличие стационарного участка на зависимости содержания наноалмазов в КУ от состава смеси свидетельствует о том, что при данной дисперсности сенсibilизатора в зоне химических реакций детонационной волны происходит, по крайней мере, установление среднего давления, хотя температурное и концентрационное осреднение может и не достигаться.

Для составов с высоким содержанием сенсibilизатора (50 % и более) выход наноалмазов из тротила практически не зависит от дисперсности октогена. Весь прирост выхода в этом случае реализуется за счет углерода сенсibilизатора. Такие смеси характеризуются достаточно высокой энергетикой, чтобы весь тротил был охвачен детонационной волной с параметрами, соответствующими области термодинамической стабильности алмазной фазы. Для них влияние скорости осреднения давления и температуры на выход наноалмазов не играет большой роли и весь прирост выхода при увеличении дисперсности октогена происходит за счет повышения доли компонентов в зоне смешения и более быстрого охлаждения «микрообъемов» сенсibilизатора. Эти «микрообъемы» имеют более высокую температуру, чем окружающий тротил, и по мере удаления от ударного фронта в процессе расширения и протекания химических реакций могут достичь линии фазового равновесия графит/алмаз раньше «микрообъемов» ТНТ. В результате в этих областях часть свободного углерода может конденсироваться в неалмазной форме, в то время как в зоне чистого ТНТ все еще существуют условия термодинамической стабильности алмазной фазы. Возможно, этим объясняется тот факт, что ни при каких условиях взрыва не удается достичь полного превращения всего конденсированного углерода продуктов детонации в алмаз [11].

Рассмотренная модель позволяет объяснить образование наноалмазов из смеси тротил/гексоген 50/50 при низкой плотности заряда ( $0,9 \text{ г/см}^3$ ), когда средние детонационные параметры не достигают области термодинамической стабильности данной фазы углерода [4]. В этом случае образование алмазных частиц происходит в «микрообъемах» чистого гексогена и в зоне смешения с тротилом.

Влияние дисперсности октогена на выход конденсированного углерода объясняется неко-

торым изменением давления и температуры с изменением фазового состава конденсированного углерода.

Таким образом, в данной работе исследовано влияние дисперсности октогена на синтез наноалмазов при детонации сплавов октогена с тротилом. Показано, что уменьшение размера частиц сенсibilизатора приводит к росту выхода наноалмаза. Следует отметить, что фазовое состояние углерода при изменении дисперсности компонентов может влиять на средние детонационные параметры смесевых ВВ: давление и скорость детонации. Это необходимо учитывать как при постановке экспериментов, так и при разработке термодинамических моделей и программ расчета детонационных характеристик взрывчатых веществ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Лямкин А. И., Петров Е. А., Ершов А. П. и др.** Получение алмазов из взрывчатых веществ // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302, № 3. С. 611–613.
2. **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.
3. **Козырев Н. В., Голубева Е. С.** Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов из смеси тротила с гексогеном, октогеном и тэном // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 5. С. 119–123.
4. **Sakovich G. V., Titov V. M., Brylyakov P. M., et al.** Synthesis of diamonds clusters by explosion // Proc. X Intern. Conf. «High Energy Rate Fabrication». Ljubljana, Yugoslavia, 1989. P. 179–188.
5. **Козырев Н. В., Сысолятин С. В., Сакович Г. В.** Синтез ультрадисперсных алмазов из сплава тротила с полициклическими нитраминами // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42, № 4. С. 131–134.
6. **Shevelyov I. A., Loginov V. S., Lari-onov B. V., et al.** Heat-and-mass transfer model of mechanochemical treatment of a matter in the disintegrator // Proc. Intern. Conf. «Heat and Mass Transfer in Technological Processes». Jurmala, 1991. P. 185.
7. **Козырев Н. В., Брыляков П. М., Сен Чел Су и др.** Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314, № 4. С. 889–891.
8. **Афанасенков А. Н., Богомоллов В. М., Воскобойников И. М.** Расчет параметров

- детонационной волны смесей взрывчатых веществ с инертными добавками // Физика горения и взрыва. 1970. Т. 6, № 2. С. 182–186.
9. **Воскобойников И. М., Гоголя М. Ф., Димза Г. В.** Влияние сжимаемости материала добавки на скорости детонации смесевых зарядов // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 6. С. 86–89.
10. **Воскобойников И. М., Котомин А. А.** Расчет параметров детонации смесей ВВ с инертными добавками // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 5. С. 93–97.
11. **Даниленко В. В.** Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003. С. 272.

*Поступила в редакцию 22/III 2007 г.,  
в окончательном варианте — 10/VII 2007 г.*

---