

В.Ф. Анисичкин

О МЕХАНИЗМЕ ВЫДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ РАЗЛОЖЕНИИ ВЕЩЕСТВ

На основе данных, полученных методом «меченых» атомов, высказано предположение, что в сильных ударных и детонационных волнах начальные стадии разложения конденсированных веществ, содержащих углерод и водород, происходят преимущественно с выделением углерода в алмазной фазе и метана. Затем идет окисление водорода метана и выделение углерода в неалмазной фазе. Распределение изотопной метки по конденсированным продуктам детонации составов ТГ и ТО в известных экспериментах объяснено на основе гипотезы о полном перемешивании компонентов мелкозернистых ВВ в зоне химической реакции.

Постановка задачи и метод ее решения

При детонации углеродсодержащих ВВ, смесей ВВ и невзрывчатых углеродсодержащих добавок может выделяться углерод, в том числе и в алмазной фазе [1, 2]. Поэтому механизм детонационного разложения и выделения свободного углерода, роль компонентов взрывчатых смесей в образовании алмазной фазы заслуживают дальнейшего изучения.

Метод «меченых» атомов дает непосредственную информацию о механизме детонационного разложения ВВ. Впервые для изучения процессов детонации, сопровождающихся выделением углерода в алмазной фазе, он применен в [3]. Алмазная фаза дает дополнительную информацию об изучаемых явлениях, поэтому в этих случаях применение метода «меченых» атомов может быть наиболее успешным.

В работах [3, 4] в метильную группу молекул тротила ($C_7H_5N_3O_6$) вводится стабильный изотоп углерода ^{13}C . Тротил с «меткой» смешивался с мелкозернистым гексогеном ($C_3H_6N_6O_8$) в первом опыте и с крупнозернистым октогеном ($C_4H_8N_8O_8$) во втором. Заряды ВВ подрывались в инертной атмосфере промежуточным зарядом (бустер).

Основные характеристики исходных зарядов ВВ и распределение ^{13}C по компонентам ВВ и продуктам детонации (ПД) приведены в табл. 1. Дополнительно к опубликованным в [3—5] в табл. 1 приведены данные о составе полученных конденсированных ПД. В [6] аналогичные эксперименты проведены с радиоактивным изотопом ^{14}C в бензольном кольце молекул тротила (табл. 2). В табл. 1 и 2 введены следующие обозначения: d_{cp} — средний размер частиц гексогена или октогена (сенсибилизатора); M_{BB} — масса ВВ без бустера; m_b — масса бустера из флегматизированного гексогена; M_{KU} — масса свободного конденсированного углерода (КУ) в ПД; M_{UDA} — масса ультрадисперсного алмаза (УДА) в КУ; т, г, о — индексы величин, относящихся к тротилу, гексогену и октогену соответственно; m_{UDA}^t , m_{UDA}^g , m_{UDA}^o — количество УДА, образовавшегося из углерода тротила, октогена и гексогена соответственно; m_y^t , m_y^o — полное количество углерода в составе молекул исходных тротила и октогена.

Экспериментальные результаты, приведенные в табл. 1, 2, и данные по количественному выходу алмазных и неалмазных форм углерода для разных составов ВВ [5—7] позволили рассчитать распределение углерода, первоначально входившего в состав компонентов рассматриваемых ВВ, по различным составляющим полученных конденсированных ПД.

При расчетах по данным [3—5] (см. табл. 1) решались следующие системы уравнений для алмазной фазы углерода:

$$^*m_{UDA}^t / m_{UDA}^o = 0,0923, \quad (1)$$

$$^*m_{UDA}^{o,g} / m_{UDA}^o = 0,0112, \quad (2)$$

Таблица 1

Характеристики исходных зарядов ВВ и распределение атомов ^{13}C по продуктам детонации [3–5]

Номер опыта	Исходные заряды ВВ					ПД		$^{13}\text{C}/\text{C}$, %					
	Состав, %	$d_{\text{ср}}, \text{мкм}$	$M_{\text{ВВ}}, \text{г}$	$m_{\text{Б}}, \text{г}$	$M_{\text{КУ}}, \text{г}$	$M_{\text{УДА}}/M_{\text{КУ}}, \%$	Тротил	Заряд с бустером	КУ	УДА	СО	CO_2	CH_4
1	ТГ 40/60	50	35	4,5	3,3	61	9,23	5,4	5,5	6,8	4,2	4,6	3,9
2	ТО 40/60	120	31,14	9,67	2,6	45	9,23	5,03	5,94	8,05	4,94	3,78	—

$${}^*m_{\text{УДА}}^{\text{т}} + {}^*m_{\text{УДА}}^{\text{o,g}} = {}^*M_{\text{УДА}}, \quad (3)$$

$$m_{\text{УДА}}^{\text{т}} + m_{\text{УДА}}^{\text{o,g}} = M_{\text{УДА}}, \quad (4)$$

$${}^*M_{\text{УДА}}/M_{\text{УДА}} = k, \quad (5)$$

где *m , *M — количество «меченого» углерода; m , M — общее количество углерода; k — изотопное соотношение в УДА ($^{13}\text{C}/\text{C}$ или $^{14}\text{C}/\text{C}$).

Уравнения (1), (2) предполагают равновероятность попадания «меченых» и «немеченых» атомов углерода в различные составляющие ПД. Поэтому правые части этих уравнений равны изотопным соотношениям в исходных ВВ. Уравнения (3)–(5) отражают баланс атомов углерода в алмазной составляющей ПД. Правые части уравнений (4), (5) взяты из табл. 1. Данные для газообразных ПД в расчетах не использовались.

Аналогичные системы уравнений решались и для неалмазных форм конденсированного углерода. Полученные расчетные величины и их соотношения приведены в табл. 3. Часть данных из работы [6] перенесена в табл. 3 без пересчета. Здесь m_y — масса углерода, входящего в состав компонента ВВ; M_y — масса углерода в составе заряда ВВ; $m_{\text{КУ}}$ — масса КУ, выделившееся из компонента ВВ; $m_{\text{ВВ}}$ — масса компонента ВВ; $m_{\text{УДА}}$ — масса УДА, образовавшегося из отдельного компонента смесевого ВВ.

Обсуждение результатов изотопных экспериментов

Рассмотрим в табл. 3 результаты для мелкозернистых ВВ (опыты 1 и 3). Обращает на себя внимание практически одинаковая степень перехода углеродных атомов в КУ ($m_{\text{КУ}}/m_y$) из тротила и гексогена в опыте 1: 33,0 и 32,5 % из тротила и октогена в опыте 3: 44,3 и 44,0 %.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Степень окисления углерода при разложении ВВ зависит от кислородного баланса, состава ВВ и поэтому различается в опытах 1 и 3. Она также зависит от физических и химических параметров среды, состояния, в котором находится углерод, и других факторов. Так, сформировавшиеся углеродные частицы, их конгломераты могут окисляться только с поверхности, что происходит более медленно, чем окисление мелких частиц или отдельных атомов. Количественное влияние этих факторов в объемах тротила и сенсибилизатора, очевидно, различно. Поэтому, если совпадения степеней окисления углерода тротила и сенсибилизатора в опытах 1 и 3 не случайны, можно сделать вывод, что при детонации компоненты ВВ перемешиваются до завершения формирования углеродных частиц или их конгломератов и начала процессов окисления углерода. В результате снижается

Таблица 2

Характеристики исходных зарядов ВВ и результаты экспериментов с «меченными» атомами ^{14}C [6]

Номер опыта	Исходные заряды ВВ		ПД, %				
	Состав, %	$d_{ср}$, мкм	$M_{УДА}/M_{ВВ}$	$m_{УДА}^T/M_{УДА}$	$m_{УДА}^O/M_{УДА}$	$m_{УДА}^T/m_y^T$	$m_{УДА}^O/m_y^O$
3	TO 50/50	6,9	7,9	77,4	22,6	33,0	22,2
4	TO 50/50	175	6,6	90,8	9,2	32,4	7,4

Таблица 3

Характеристики исходных ВВ и распределение углерода по компонентам ВВ и продуктам детонации

Номер опыта	Исходные ВВ		m_y/M_y , %	$m_{КУ}/m_{ВВ}$, %	$m_{КУ}/m_y$, %	$m_{УДА}/m_{КУ}$, %	$M_{УДА}/M_{КУ}$, %	
	Состав, %	$d_{ср}$, мкм					Эксперимент [7]	Расчет по (1), (2)
1 (табл. 1)	ТГ 40/60	50	60	12,3	33,0	79,4	67 ± 5	69,2
			40	5,2	32,5	50,0		72,5
3 (табл. 2)	TO 50/50	6,9	70	16,4	44,3	74,5	67 ± 5	69,2
			30	7,2	44,0	50,4		72,5
2 (табл. 1)	TO 40/60	120	60	12,2	33,0	65,0	67 ± 5	69,2
			40	2,0	12,0	27,0		72,5
4 (табл. 2)	TO 50/50	175	70	16,4	44,0	73,2	67 ± 5	69,2
			30	3,2	20,0	37,8		72,5

количество углерода тротила, перешедшего в свободное состояние с ~ 17—18 % для чистого тротила до 12,3 % для смесей ТГ 40/60 ($m_{КУ}/m_{ВВ}$) (см. табл. 3). Соответственно повышается выход КУ из гексогена или октогена в смесях с тротилом.

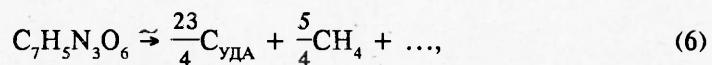
В случаях крупнозернистых ВВ (опыты 2 и 4) получены разные степени перехода углерода тротила и октогена в КУ ($m_{КУ}/m_y$). Этот результат, возможно, говорит о том, что формирование углеродных частиц или их окисление происходит в заметной степени до взаимного перемешивания углерода компонентов ВВ. Существенно, что при этом практически не меняется процент перехода углерода тротила в КУ, но заметно уменьшается у октогена по сравнению с мелкозернистыми ВВ. Этот результат, в свою очередь, можно объяснить быстрым образованием относительно малоподвижных углеродных частиц и их конгломератов в микрообъемах тротила; достаточно равномерным распределением за счет диффузии более подвижного кислорода по всему объему ВВ; выравниванием температур, и, следовательно, сохранением скорости окисления углерода тротила по сравнению с мелкозернистыми ВВ, но более быстрой реакцией окисления углеродных, особенно алмазных частиц, образовавшихся из октогена. Последние имеют устойчивые по отношению к слипанию размеры [8] и поэтому не образуют конгломераты и обладают большой удельной поверхностью. Большая степень окисления углерода октогена может объясняться и его налипанием на поверхность углеродных частиц, образовавшихся из тротила, и последующим окислением частиц с поверхности.

Альтернативные гипотезы, объясняющие полученные с помощью «мечевых» атомов результаты, хотя и не противоречат отдельным фактам, но не описывают в целом механизм выделения углерода и синтеза алмаза, в том числе и экспериментальные данные, рассматриваемые ниже.

Механизм выделения углерода из молекул ВВ

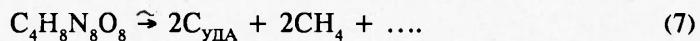
Полученные выше результаты позволяют предположить, что в смесевых мелкозернистых ВВ углеродные компоненты практически полностью перемешиваются в ходе основных реакций детонационного разложения. Однако, как видно из табл. 3, степени перехода в УДА углерода, выделяющегося из тротила и сенсибилизатора ($m_{УДА}/m_{КУ}$), существенно различны. Так, из тротила в алмазной фазе выделяется около 75—79 % КУ, а из сенсибилизатора ~ 50 %. Это противоречие можно разрешить следующим образом. В [9] получено, что за фронтом даже достаточно сильных ударных волн (УВ) водород находится в связанном состоянии с углеродом. В [10] этот эффект последовательно предложен для объяснения влияния молекулярной структуры и состава ВВ на процессы синтеза УДА. В [11] найдено, что в ароматических веществах углерода в алмазной фазе может выделяться уже во фронте УВ (при достаточной ее мощности) посредством компенсирования связанных групп атомов углерода в молекулах.

Из этих результатов следует, что начальная стадия превращений в УВ, например в тротиле, может происходить преимущественно следующим образом:



т.е. выделяется углерод в алмазной фазе, метан и, возможно, другие углеводороды (в зависимости от химического состава ВВ и параметров детонации). На следующей стадии окисляется водород метана и выделяется углерод в неалмазной фазе, так как физические и химические параметры среды изменились. Затем окисляется часть выделившегося свободного углерода оставшимся кислородом, что уже не меняет существенно содержания УДА в КУ, возможно, потому, что углеродные частицы образуют достаточно плотные конгломераты с однородной концентрацией разных форм углерода, а затем окисляются с поверхности. Превращения углерода происходят последовательно с изменением параметров в детонационном фронте.

Аналогично октоген (или гексоген, что то же самое) разлагается по схеме



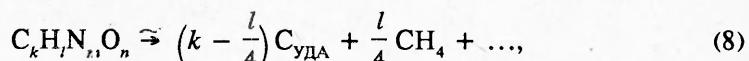
В соответствии с (6), $m_{УДА}/m_{КУ}$ для тротила должно составить 82,1 %, для октогена или гексогена, согласно (7), 50 %. Видно, что эти цифры практически совпадают с полученными из эксперимента с «меткой» для мелкозернистых ВВ (см. табл. 3).

Расчет по (6) и (7) для смесей при полном смешивании компонентов, т.е. для мелкозернистых ВВ, показывает, что содержание УДА в КУ, например для ТГ 40/60, должно составлять 69,2 %, для смеси ТГ 50/50 72,5 %, а в эксперименте получено ~ 67 % для обоих случаев (см. табл. 3).

Независимой проверкой точности соотношения (6) для расчета максимального выхода УДА из тротила могут быть, а частности, результаты [5]. В этой работе с целью повышения параметров детонации тротил обжимался детонацией оболочки из более мощного ВВ. Эксперименты показали переход ~ 80—90 % свободного углерода тротила в алмаз, что согласуется с расчетом по [6]. При нормальной детонации тротил дает содержание УДА в КУ не более 20 % [5, 7], что можно объяснить недостаточными для разложения по схеме (6) параметрами инициирующей УВ, как отмечалось выше, и следует из [11].

В дополнение к причинам, рассмотренным выше, меньшее содержание УДА в КУ, выделившемся из крупнозернистого гексогена или октогена, можно объяснить и диффузией в микрообъемы тротила более подвижных по сравнению с частицами УДА молекул метана, полученного из сенсибилизатора и, следовательно, большей степенью сохранения неалмазных форм углерода из октогена в микрообъемах тротила.

Можно ожидать, что аналогично рассмотренным выше случаям тротила, гексогена и октогена будут разлагаться и другие ВВ состава $C_kH_lN_mO_n$:



тогда

$$m_{UDA}/m_{KY} \approx 1 - l/4k. \quad (9)$$

Наиболее интересны ВВ, которые по схеме (8), (9) должны давать высокое содержание УДА в КУ. Так, в результате детонации такота ($C_{12}H_4N_8O_8$) [12] ВВ, близкое по мощности к тротилу, по (8), (9) может содержать $\sim 91,6\%$ УДА в собственном КУ. Поэтому смеси такота, например с октогеном, для достижения достаточно высоких параметров детонации должны давать более высокое содержание УДА, чем смеси тротила с октогеном. Действительно, содержание УДА в КУ для смеси ТО 70/30 составляет $\sim 50\%$, а в смеси такота и октогена 70/30 $\sim 69\%$ [13].

Другой пример ВВ — ГНАБ ($C_{12}H_4N_8O_{12}$) [12], который при достаточно высоких параметрах детонации, согласно (8), (9), должен давать содержание УДА до 91,6 %. Действительно, уже при плотности 1,63 г/см³ (максимальная плотность $\sim 1,8$ г/см³) это ВВ дает содержание УДА в КУ большее, чем у других ВВ (71 %) [13].

Для неароматических ВВ предложенная схема детонационного разложения также применима. Например, смесь 50 % ДНП ($C_3H_8N_4O_4$) и гексогена в эксперименте обеспечивает содержание УДА в КУ $\sim 32\%$ [14]; расчет по (8), (9) дает 40 %.

Отдельный интерес представляют безводородные ВВ, например БТФ ($C_6N_6O_6$). Первым этапом превращения такого ВВ может быть компактирование бензольных колец атомов углерода в зародыши алмаза. Однако в дальнейшем (так как водорода нет) может идти преимущественно окисление углерода через образование CO, а затем CO₂, и следовательно, вторичное выделение свободного углерода, но уже, как и в прежде рассмотренных случаях, в неалмазной фазе. Поэтому, согласно (8), (9), следует ожидать, что смесь 40 % БТФ + 60 % тротила может дать КУ с содержанием УДА $\sim 65\%$ при окислении углерода БТФ до CO₂ и максимально возможном выходе КУ.

Механизм выделения углерода из органических добавок в ВВ

Как полагалось выше, углерод из ВВ выделяется в инициирующей УВ до начала процессов его окисления. Аналогично можно ожидать, что начальные этапы разложения органических добавок в ВВ при детонации смесей будут также проходить по схеме (8), (9).

Проведены эксперименты с несколькими десятками различных органических наполнителей в насыпные гексоген и октоген, результаты которых частично опубликованы в [2], затем в [15]. Например, согласно (8), (9) глицерин ($C_3H_8O_3$), аллиловый спирт (C_3H_6O), пропаргиловый спирт (C_3H_4O), аллиламин (C_3H_7N), реагируя независимо, должны дать содержание УДА в собственном КУ около 33, 50, 67 и 41 % соответственно. В смеси с октогеном в эксперименте содержание УДА получено равным 33, 55,

65 и 42 % соответственно [15]. Хорошее совпадение результатов в этих случаях можно объяснить тем, что в [15] использовался крупнозернистый (более 500 мкм) октоген, следовательно, предположение о независимом выделении углерода из компонентов ВВ достаточно оправданно, а относительно невысокий выход КУ из независимо реагирующего октогена мало влияет на результат.

В смеси же с особо крупнозернистым октогеном давление в УВ в добавке не достигает максимального значения, так как ширина химпика заведомо меньше размера зерен ВВ. Возможно поэтому такие трудно разлагающиеся в УВ добавки, как бензол (C_6H_6) и особенно гексан (C_6H_{14}), в смеси с октогеном дали в эксперименте [2, 15] содержание УДА в КУ, меньшее рассчитанного по (8), (9). Однако подтверждением того, что соотношения (8), (9) могут быть справедливы и в этих случаях, служит работа [5], в которой показано, что повышение параметров инициирующей УВ детонацией оболочки из более мощных ВВ приводит к более высокому выходу УДА из гексана, бензола и некоторых других веществ.

Превышение содержания УДА в КУ для индивидуальных веществ по сравнению с рассчитанным по (8), (9) может быть получено, если окисление водорода метана, и следовательно, выделение дополнительного количества свободного углерода будет происходить до существенного изменения параметров, достижимых во фронте детонационной волны и необходимых для образования алмаза. Этого можно достичь, например, используя легкоразлагающиеся в УВ вещества, повышая параметры детонации заряда, например оболочкой из более мощного ВВ; увеличивая размеры зарядов и т.д. Поэтому при одинаковых параметрах детонации поведение добавки, кроме ее насыщенности водородом, может зависеть от скорости ее разложения и, следовательно, степени участия в образовании алмазной фазы и в других химических реакциях, происходящих в детонационном фронте.

Роль добавки с отрицательным кислородным балансом может заключаться и в сохранении алмаза, образующегося из углерода ВВ. Расчеты по (8), (9) и сравнение с экспериментами [2, 15] позволяют предположить, что гексан, декан и тетрадекан дают незначительное количество УДА, но сохраняют алмаз октогена, связывая его кислород. Поэтому относительно большие средние размеры частиц УДА, получаемых из таких смесей, определяются в основном размерами частиц алмаза, образующегося из октогена, а не из наполнителя.

Заключение

Таким образом, в работе проведен анализ двух независимых серий экспериментальных данных о превращениях углеродсодержащих ВВ в детонационных волнах, полученных методом «меченых» атомов. Экспериментальные постановки [3, 4, 6] существенно отличаются составом использованных ВВ, размером частиц компонентов, массой ВВ, положением «меченых» атомов в молекулах ВВ, внешними условиями. Однако в случаях мелкозернистых ВВ количественные данные оказались близкими. Полученные результаты позволяют сделать следующие предположения о механизме превращения в детонационной волне.

1. На начальной стадии разложения ВВ и углеродсодержащих добавок в ВВ при достаточной интенсивности детонационной волны происходит преимущественно выделение углерода в алмазной фазе и метана.

2. При детонации мелкозернистых ВВ на основе тротила и гексогена или октогена компоненты ВВ перемешиваются до завершения формирования углеродных частиц и начала процессов окисления углерода.

3. В процессах синтеза алмаза роль углеродсодержащих добавок в ВВ заключается как в образовании собственного алмаза, так и в сохранении алмаза, выделяющегося из ВВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Greiner N.R., Phillips D.S., Johnson J.D., et al. Diamond in detonation soot // Nature. — 1988. — 333, № 5. — Р. 440—442.
2. Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю., Титов В.М. Синтез алмаза при динамическом нагружении органических веществ // Докл. АН СССР. — 1988. — 303, № 3. — С. 625—627.
3. Анисичкин В.Ф., Дерендяев Б.Г., Коптиг В.А. и др. Исследование процесса разложения в детонационной волне изотопным методом // ФГВ. — 1988. — 24, № 3. — С. 121—122.
4. Анисичкин В.Ф., Дерендяев Б.Г., Коптиг В.А. и др. Исследование процесса детонации конденсированных ВВ изотопным методом // Докл. АН СССР. — 1990. — 314, № 4. — С. 879—881.
5. Титов В.М., Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // ФГВ. — 1989. — 25, № 3. — С. 117—126.
6. Козырев Н.В., Калашникова Г.С., Голубева Е.С. и др. Исследование механизма влияния дисперсности октогена на синтез ультрадисперсных алмазов // X Симпозиум по горению и взрыву. Детонация. Тез. докл. — Черноголовка, 1992. — С. 120—122.
7. Козырев Н.В., Голубева Е.С. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов из смесей тротила с гексогеном, октогеном и тэном // ФГВ. — 1992. — 28, № 5. — С. 119—123.
8. Анисичкин В.Ф. Разработка физических основ технологии компактирования ультрадисперсного алмаза // Деп. ВНИИЦ, № 02.9.20 0 04495, 1991.
9. Анисичкин В.Ф. К росту ударных адиабат химических соединений // ФГВ. — 1980. — 16, № 5. — С. 151—153.
10. Титов В.М., Анисичкин В.Ф. Разработка технологии получения ультрадисперсного алмаза динамическим методом // Деп. ВНИИЦ, № 02.90.0 015341, 1989.
11. Анисичкин В.Ф. Об особенностях ударно-волнового разложения и синтеза алмаза из ароматических соединений // 5 Всесоюз. совещ. по детонации. Сб. докл. — Красноярск, 1991. — Т. 1. — С. 20—26.
12. Dobratz B.M. LLNL Explosives Handbook, UCRL-52997. — Livermore, 1981.
13. Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю., Сагдиев Ф.А. Синтез алмаза при детонации ароматических нитросоединений // 5 Всесоюз. совещ. по детонации. Сб. докл. — Красноярск, 1991. — Т. 1. — С. 27—30.
14. Першин С.В., Петров Е.А., Цаплин Д.Н. Образование алмаза при детонации динитродиазапентана // X Симпозиум по горению и взрыву. Детонация. Тез. докл. — Черноголовка, 1992. — С. 117—119.
15. Мальков И.Ю. Образование ультрадисперсной алмазной фазы углерода в условиях детонации гетерогенных смесевых составов // ФГВ. — 1991. — 27, № 5. — С. 136—140.

659301, г. Бийск,
НПО «Алтай»

Поступила в редакцию 5/VII 1993,
после доработки — 28/1 1994

Замечание редакции к статье Анисичкина В.Ф.

Трудно согласиться с выдвинутыми В.Ф. Анисичкиным предположениями о полном перемешивании всех атомов углерода в составе смесевых ВВ типа тротил-гексоген или тротил-октоген с дисперсностью до 50 мкм до образования основных продуктов, а также о механизме химических реакций через стадию образования метана и зародышей УДА из всех атомов водорода и углерода. Приведенные экспериментальные данные в пользу этих гипотез должны иметь и другое более обоснованное объяснение, но ... его еще надо искать. Интригующее точным выглядит в статье правило определения максимального выхода УДА, вытекающее из второй гипотезы.

Редколлегия ФГВ полагает, что публикация статьи вызовет дополнительный интерес к обсуждаемым вопросам, будет стимулировать постановку новых исследований и ускорит выяснение истины.

B.B. Митрофанов