

В. Ю. Долматов, д-р техн. наук¹; **А. О. Дорохов**, глав. инж²; **В. Мюллюмаки**, PhD³;
А. Веханен, PhD³; **В. А. Марчуков**, канд. хим. наук¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», Советский пр., д. 33-а, 192076 г. Санкт-Петербург, Россия, e-mail: diamondcentre@mail.ru

²Акционерное Общество «Завод «Пластмасс», пос. Советов, Челябинская обл., 456604 г. Копейск, Россия, e-mail: zavod-plastmass@mail.ru

³Carbodeon Ltd. Оу, Паккаланкуджа 5, 01510 Ваанта, Финляндия, e-mail: info@carbodeon.com

ЗОНА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ДЕТОНАЦИОННОМ СИНТЕЗЕ НАНОАЛМАЗОВ НА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ УГЛЕРОДА

Цель настоящей работы заключается в определении оптимальной температуры и давления за фронтом детонационной волны для получения наноалмазов с выходом более 6 % мас. Заряд получали преимущественно прессованием, подрыв осуществляли в камере сохранения емкостью 2,14 м³. Анализировали температуру и давление в плоскости Чепмена-Жуге, кислородный баланс и плотность зарядов. Уточнена оптимальная зона получения детонационных наноалмазов (ДНА) на фазовой диаграмме углерода (*p, T*-условия). Необходимая температура взрыва - 3800-4300 К, давление в зоне химических реакций - 24-30 ГПа, оптимальный кислородный баланс от -42 до -53 %, плотность заряда $\geq 1,6$ г/см³. Результаты исследований следует использовать при оценке возможности получения ДНА из ВВ при известных давлении и температуре взрыва, рассчитанного кислородного баланса и рекомендуемой плотности заряда. Ценность данной работы заключается в крайней простоте расчетов необходимых параметров.

Ключевые слова: фазовая диаграмма углерода, детонационный наноалмаз, кислородный баланс, плотность заряда, взрывчатые вещества

Известно, что подрыв мощных взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом (КБ) позволяет получать в условиях взрыва такие температуры и давления, которые на фазовой диаграмме углерода отвечают области термодинамической стабильности алмаза.

На процесс синтеза ДНА влияет значительное число управляющих факторов: состав заряда ВВ и его удельная мощность, его кислородный баланс, плотность заряда, мощность инициирующего импульса, место инициирования, форма заряда, состав и теплоемкость газовой среды во взрывной камере (ВК), соотношение массы заряда и объема камеры; бронировка (оболочка) заряда ВВ и ее состав.

Однако, на выход ДНА влияют и «внутренние» управляющие параметры: давление и температура в зоне химических реакций (ЗХР), являющихся следствием процесса детонационного разложения ВВ. При прочих равных условиях температура и давление в ЗХР зависят от состава ВВ и плотности заряда.

Обычно указывают очень «размытую» зону *p, T*-условий на фазовой диаграмме углерода (ФДУ), выраженную давлением от 10-40 ГПа и температурой 2000-5000 К. Но на самом деле это не так.

Если наложить на ФДУ известные и полученные данные по *p, T*-условиям ВВ, выходу ДНА, учесть необходимый для максимального выхода ДНА кислородный баланс [1] и плотность зарядов, то будет получена иная картина.

Экспериментальная часть

Заряды смеси тротила и гексогена (ТГ) получали плавлением (~750 г) или прессованием (500 г); а гексогена, тетрила, триаминотринитробензол (ТАТБ) [2], 2,4,6-тринитрофенола (пикриновая кислота, ПК), гексанитроазобензола (ГНАБ), Z-такота (тетранитробензотриазолобензотриазол) [3] только прессованием.

Подрыв производили (заряды ТНТ, гексогена, их сплавов, тетрила, ПК) во взрывной камере «Альфа-2М», емкости 2,14 м³, в водной бронировке (оболочке) в газовой атмосфере продуктов предыдущих подрывов.

Полученную после подрыва алмазную шихту (АШ) обрабатывали 57 %-ной HNO₃ при температуре ~230°C и давлении 8–10 МПа по методу, описанному в [4].

Обсуждение результатов

В таблице приведены экспериментальные и расчетные данные по температуре и давлению в ЗХР для исследованных индивидуальных и смесевых ВВ. Указан также выход ДНА, плотность заряда и его КБ.

Параметры детонации ВВ [2-6]

№ пп	Название ВВ или смеси	КБ, %	Плотность заряда, ρ, г/см ³	Скорость детонации, м/сек	Давление, p, ГПа	Температура, T, К	Выход ДНА, % мас.	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Тротил, ТНТ	-74,0	1,64	6940	19,0	3600	0,7	Водная бронировка заряда
2	ТГ 70/30	-58,3	1,71	7420	27,6	3988	3,53 [7]	Без бронировки заряда
3	ТГ 60/40	-53,0	1,64	7510	29,4	3930	8,2	Водная бронировка заряда
4	ТГ 50/50	-47,8	1,67	7650	24,6	3820	7,0	Водная бронировка заряда
5	ТГ 40/60	-42,6	1,68	7850	28,0	3910	5,99 [7]	Без бронировки заряда
6	ТГ 30/70	-37,3	1,64		21,4	3210	3,56 [7]	Без бронировки заряда
7	Гексоген	-21,6	1,80	8670	34,7	3700	0,9	Водная бронировка заряда
8	Тетрил	-47,4	1,64	7500	28,3	4300	7,0	Водная бронировка заряда

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	ТАТБ	- 55,8	1,8	7650	31,5	3270	2,08 [8]	Заряд без бронирования в атмосфере N ₂ , давление 9 атм.
10	Пикриновая к-та	- 45,4	1,6	7480	26,5	3200	1,2	Водная бронировка заряда
11	ГНАБ	- 49,6	1,77	7650	24,6	3820	6,63 [9]	Без бронирования заряда
12	БТФ	-38,1	1,859	8610	36,0	4700		Выход ДНА в статьях не приведен
13	Z-ТАКОТ	-74,2	1,850	7250	26,3	3810	3,34 [9]	Без бронирования заряда

Однако, по множеству табличных данных очень сложно представить реальную картину оптимальной области получения ДНА на ФДУ, поэтому основные данные перенесены на диаграмму (рис. 1).

При нанесении точек пересечения p и T отчетливо видно две области образования ДНА – «большую», ограниченную давлением 19-36 ГПа и температурой 3200-4700 К, где ДНА получаются в принципе с любым выходом, и «малую» – экономически приемлемую область, ограниченную давлением от 24 до 30 ГПа и температурой 3800-4300 К, с выходом ДНА, как правило, 6-8 % мас. (при наличии у ВВ КБ = -35 ÷ -55 % [1]).

На рис. 1–5 приведено изображение структуры кристаллитов ДНА, полученных из различных ВВ: ТНТ [10], ТГ 50/50, БТФ и ТАТБ [11], определенной методом просвечивающей электронной микроскопии. p, T -условия подрыва сильно влияют на размеры кристаллитов ДНА и их форму.

В случае использования БТФ мы видим шарообразную форму поликристаллов, спеченных и спрессованных комбинационным воздействием высокой температуры и давления.

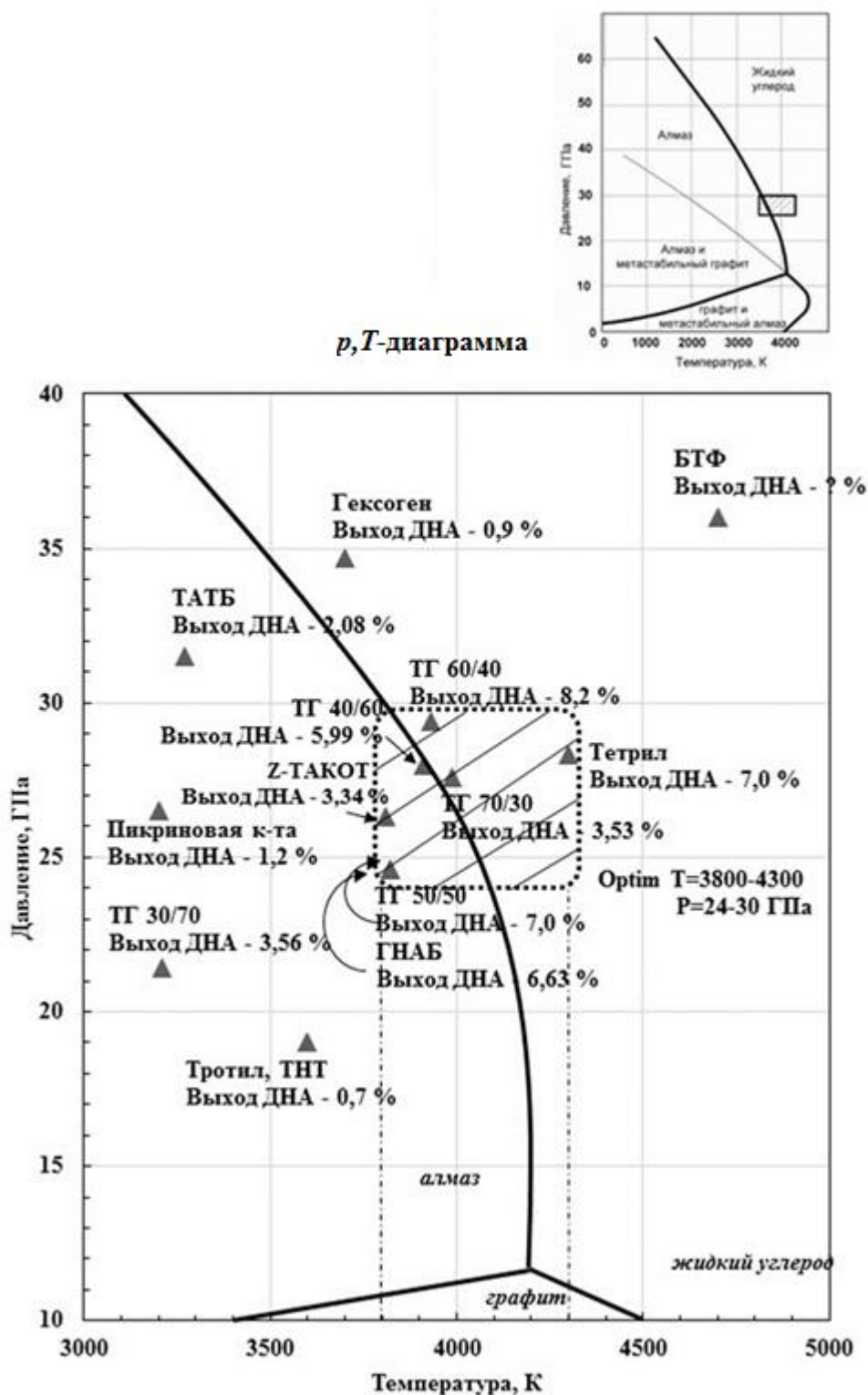


Рис. 1 Зависимость выхода ДНА от *p, T*-условий на фазовой диаграмме углерода

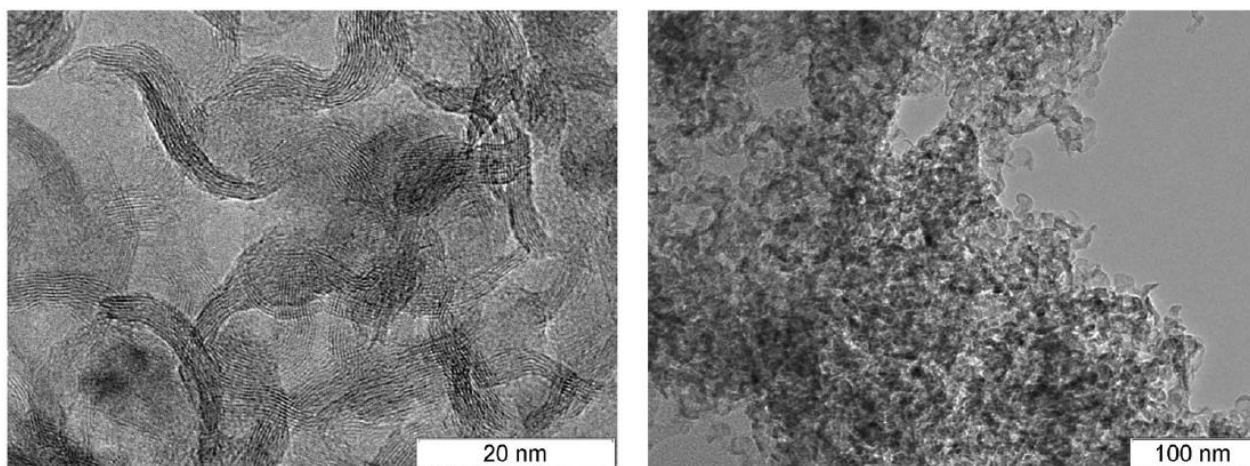


Рис. 2. Углеродный остаток детонации ТАТБ

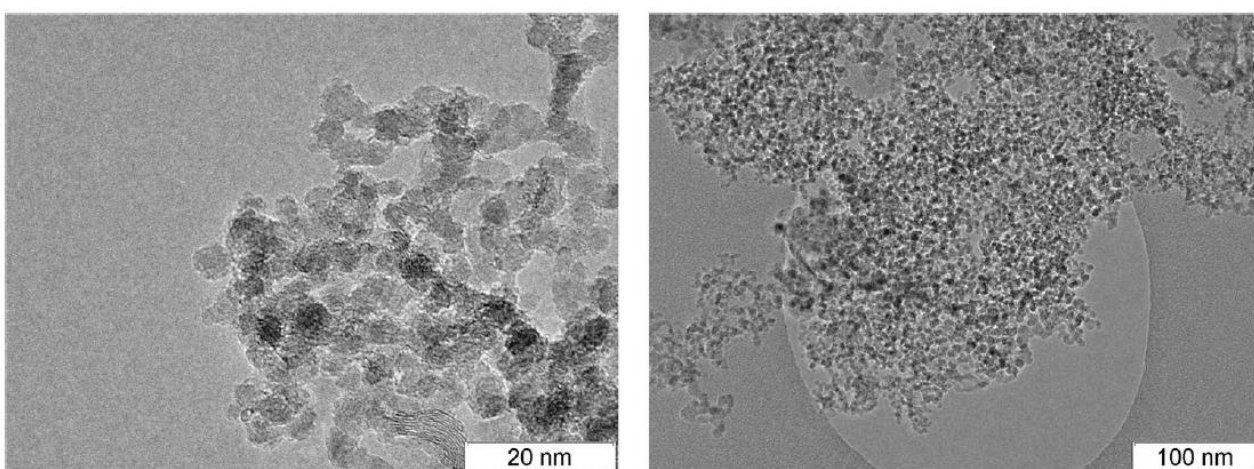


Рис. 3. Углеродный остаток детонации ТНТ / ГГ 50/50

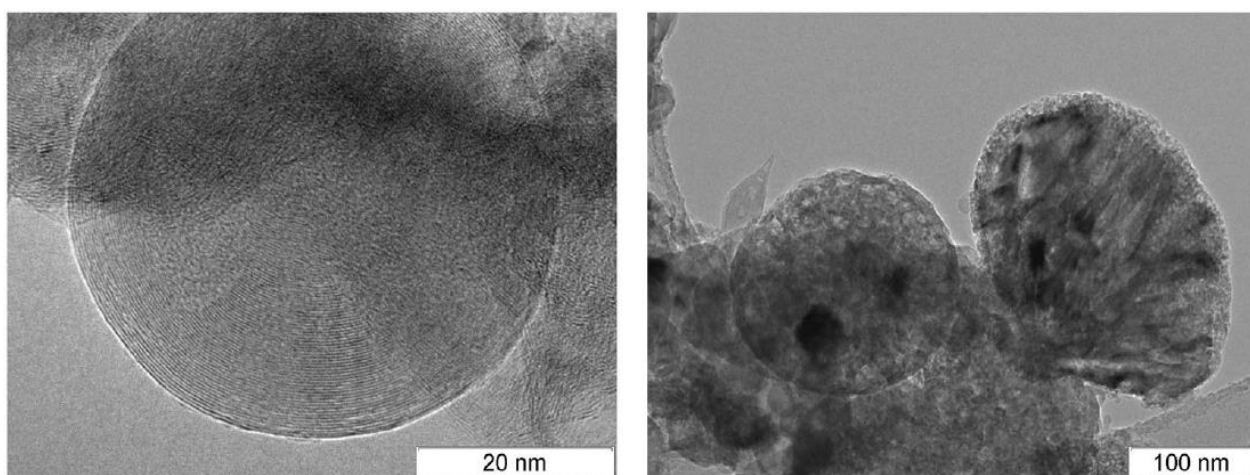


Рис. 4. Углеродный остаток детонации БТФ

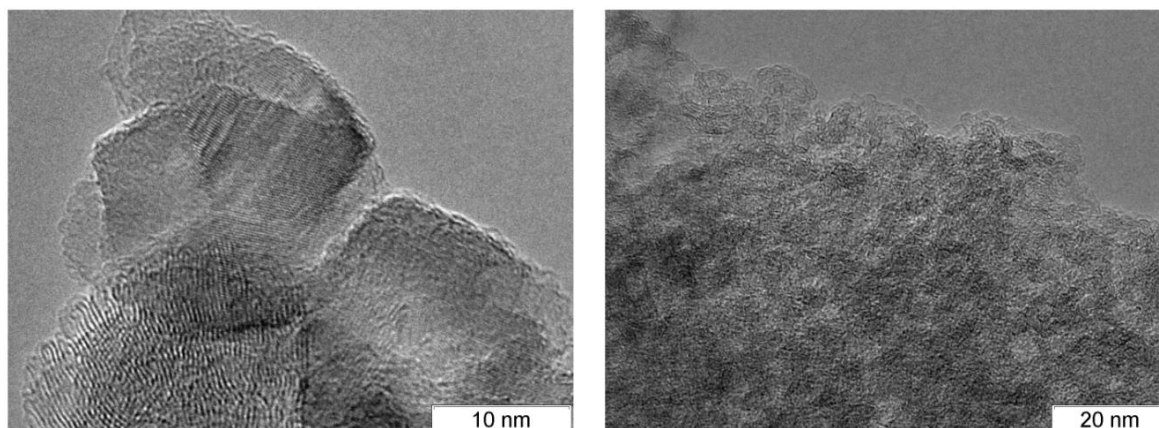


Рис. 5. Углеродный остаток детонации ТНТ.

Таким образом, для получения ДНА с рентабельным выходом 6-8 % мас. необходимо, чтобы ВВ обладало температурой взрыва 3800-4300 К и давлением в зоне химических реакций 24-30 ГПа. Кроме того, заряд должен быть подорван в водной бронировке, оптимальный кислородный баланс составляет $-42 \div -53$ %.

Мета цієї роботи полягає у визначенні оптимальної температури і тиску за фронтом детонаційної хвилі для отримання наноалмазів з виходом більше 6% мас. Заряд отримували переважно пресуванням, підрив здійснювали в камері збереження ємністю 2,14 м³. Аналізували температуру і тиск в площині Чепмена-Жуге, кисневий баланс і щільність зарядів. Уточнено оптимальну зону отримання детонаційних наноалмазів (ДНА) на фазовій діаграмі вуглецю (р,Т-умови). Необхідна температура вибуху становить 3800-4300 К, тиск в зоні хімічних реакцій – 24-30 ГПа, оптимальний кисневий баланс складає від -42 до -53%, щільність заряду $\geq 1,6$ г/см³. Результати досліджень слід використовувати при оцінці можливості отримання ДНА з ВВ при відомих тиску і температурі вибуху, розрахованого кисневого балансу і рекомендованої щільності заряду. Цінність даної роботи полягає в крайній простоті розрахунків необхідних параметрів.

Ключові слова: фазова діаграма вуглецю, детонаційні наноалмази, кисневий баланс, щільність заряду, вибухові речовини

V. Yu. Dolmatov¹, A. O. Dorokhov², V. Myllymaki³, A. Vehanen³, V. A. Marchukov¹

¹Federal State Unitary Enterprise “Special Design and Technology Bureau “Technolog”, Russia

²Joint Stock Company “Plastmass “Plant, Russia

³Carbodeon Ltd. Oy, Finland

CHEMICAL REACTIONS ZONE AT NANODIAMONDS DETONATION SYNTHESIS ON PHASE DIAGRAM OF CARBON

The purpose of this work is to determine the optimal temperature and pressure behind the detonation wave front to obtain nanodiamonds with more than 6% wt. yield. The charge was obtained mainly by pressing, the explosion was carried out in a conservation chamber with a capacity of 2.14 m³. The temperature and pressure in the Chapman-Jouguet plane, oxygen balance and charge density were analyzed. The optimal zone for the production of detonation nanodiamonds (DNDs) in the carbon phase diagram (P, T-conditions) has been refined. The required explosion temperature is 3800-4300 K, the pressure in the zone of chemical reactions is 24-30 GPa, the optimum oxygen balance is from -42 to -53%, the charge density is ≥ 1.6 g / cm³. The research results should be used in assessing the possibility of obtaining DNDs from explosives at known pressures and temperatures of the explosion, the calculated oxygen balance and the recommended charge density. The value of this work lies in the extreme simplicity of the calculations of the required parameters.

Key words: carbon phase diagram, detonation nanodiamond, oxygen balance, charge density, explosives

Литература

1. Dolmatov V. Yu. The Influence of Detonation Synthesis Conditions on the Yield of Condensed Carbon and Detonation Nanodiamond Through the Example of Using TNT-RDX Explosive Mixture // *Journal of Superhard Materials*. – 2018. – 40. – N 4. – P. 290–294.
2. Волков К. В., Даниленко В. В., Елин В. И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // *Физика горения и взрыва*. – 1990. – 26. – № 3. – С. 123–125.
3. Мейдер Ч. Численное моделирование детонации. – М.: Мир, 1985. – 384 с.
4. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. – Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», 2011. – 536 с.
5. Даниленко В. В. Взрыв: физика, техника, технология. – М.: Энергоатомиздат, 2010. – 784 с.
6. Лобойко Б. Г., Любятинский С. Н. Зоны реакции детонирующих твердых взрывчатых веществ // *ФГВ*. – 2000. – 36. – № 6. – С. 45–64.
7. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2003. – 344 с.
8. Петров Е. А., Барабошкин К. С., Бычин Н. В., Ларионов Б. В., Байрамян И. В. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы / VI Ставеровские чтения, Бийск, 9–12 сент. 2012 г.: Труды научно-технической конференции с международным участием. – Сиб. федер. ун-т, 2012. – С. 14–15.
9. Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю., Сагдиев Ф. А. Синтез алмаза при детонации ароматических нитросоединений / V Всесоюз. совещ. по детонации, Красноярск, 5–12 авг. 1991 г.: Сб. докл. – Красноярск, 1991. – Т. 1. – С. 27–30.
10. Кашкаров А. О., Прууэл Э. Р., Тен К. А., Зубков П. И. Микроскопия детонационного углерода. Альбом фотографий / ФГБУН Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения РАН. – 2016. – 49 с.
11. Satonkina N., Ershov A., Kashkarov A., Mikhaylov A., Prueel E., Rubtsov I., Spirin I., Titova V. Electrical Conductivity Distribution in Detonating Benzotrifuroxane // *Scientific Reports*. – 2018. – 8. – N 1 (9635).

Поступила 10.06.19

References

1. Dolmatov, V. Yu. (2018). The Influence of Detonation Synthesis Conditions on the Yield of Condensed Carbon and Detonation Nanodiamond Through the Example of Using TNT-RDX Explosive Mixture. *J. of Superhard Materials.*, 40, 4, 290–294.
2. Volkov, K. V., Danilenko, V. V. & Elin, V. I. (1990). Sintez almaza iz ugleroda produktov detonatsii VV [Synthesis of diamond from carbon of explosive detonation products]. *Combustion and explosion physics*, 26, 3, 123–125 [in Russian].
3. Meider, Ch. (1985). *Chislennoe modelirovanie detonatsyi* [Numerical simulation of detonation]. Moscow: Mir [in Russian].
4. Dolmatov, V. Yu. (2011). *Detonatsionnye nanoalmazy. Polychenie, svoistva, primeneniye* [Detonation nanodiamonds. Preparation, properties, application]. St. Petersburg: NPO Professional [in Russian].
5. Danilenko, V. V. (2010). *Vzryv: fizika, tekhnika, tekhnologia* [Explosion: physics, technology, technology]. Moscow: Energoatomizdat [in Russian].
6. Loboiko, B. G. & Lyubiatinskyi, S. N. (2000) Zony reaktsii detoniruyushikh tverdykh vzryvchatykh veshstv [Reaction zones of detonating solid explosives]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 36, 6, 45–64 [in Russian].
7. Dolmatov, V. Yu. (2003). *Ultradispersnyye nanoalmazy detonatsionnoho sinteza* [Ultradispersed diamonds of detonation synthesis]. St. Petersburg: SPbGPU [in Russian].

8. Petrov, E. A., Baraboshkin, K. S., Bychin, N. V., Larionov, B. V. & Bairamian, I. V. Ultradispersnye poroshki, nanostruktury, materialy [Ultradispersed powders, nanostructures, materials]. Proceedings of the scientific and technical conference with international participation: VI Staverovskie chteniia (9–12 sentiabria 2012 hoda). – 6th Staver's Readings (pp. 14–15). Biysk [in Russian].
9. Anisichkin, V. F., Malkov, I. Yu. & Sagdiev, F.A. Sintez almaza pri detonatsii aromaticheskikh nitrosoedinanii [Synthesis of diamond in the detonation of aromatic nitrocompounds]. Proceedings'91: V Vsesoiuznoe soveshchanie po detonatsii (5–12 avhusta 1991 hoda). –5th All-Union Conference on Detonation. (pp. 27–30). Krasnoiarsk [in Russian].
10. Kashkarov, A. O., Pruel, E. R., Ten, K. A. & Zubkov, P. I. Mikroskopiia detonatsionnoho ugleroda [Microscopy of carbon detonation]. Album of photos. (2016). FGBUN M. A. Lavrentiev's Institute of hydrodynamics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences [in Russian].
11. Satonkina, N., Ershov, A., Kashkarov, A., Mikhaylov, A. Pruel, E., Rubtsov I., et. al. (2018). *Electrical Conductivity Distribution in Detonating Benzotrifuroxane. Scientific Reports*, 8, 1 (9635).

УДК 621.921:661.65

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-206-212

И. А. Боримский, инж.

*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская, 2, 04074, г. Киев, e-mail: iborimsky@gmail.com*

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ $\text{BN}_{\text{сф}}$ С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ЗАТРАВОК МИКРОПОРОШКОВ $\text{BN}_{\text{сф}}$ И $\text{BN}_{\text{в}}$

Изучено влияние затравок-микророшков из сфалеритного и вюрцитного нитрида бора зернистостью от 0,5/0 до 5/3 мкм, которые вводили в количестве от 0,3 до 4% (по массе) в реакционную шихту при синтезе кубического нитрида бора, на зерновой состав получаемых порошков. Показана возможность в широком диапазоне изменять зерновой состав получаемых при синтезе порошках $\text{BN}_{\text{сф}}$ в зависимости от зернистости и содержания затравок в реакционной шихте.

Ключевые слова: микророшок, затравка, кубический нитрид бора ($\text{BN}_{\text{сф}}$), вюрцитный нитрид бора ($\text{BN}_{\text{в}}$), гексагональный нитрид бора ($\text{BN}_{\text{г}}$), высокое давление, высокая температура, аппарат высокого давления

В последнее время повышается спрос на микророшки кубического нитрида бора ($\text{BN}_{\text{сф}}$), которые широко используются для спекания при высоком давлении и высокой температуре поликристаллов инструментального и конструкционного назначения [1].

Микророшки $\text{BN}_{\text{сф}}$ в условиях промышленного производства получают по традиционным технологиям методом спонтанной кристаллизации, используя для синтеза различные составы реакционной шихты, компонентами которой являются гексагональный нитрид бора ($\text{BN}_{\text{г}}$), который является источником бора и азота, и различные модификаторы и инициаторы фазового превращения $\text{BN}_{\text{г}} \rightarrow \text{BN}_{\text{сф}}$ [2]. Синтез $\text{BN}_{\text{сф}}$ осуществляют в области его термодинамической стабильности [3], используя специальные технологические аппараты высокого давления (АВД) различных конструкций [4].