

**В. Ю. Долматов**

Федеральне державне унітарне підприємство  
“Спеціальне конструкторсько-технологічне бюро “Технолог”,  
м. Санкт-Петербург, Росія  
\*diamondcentre@mail.ru

**Про можливість отримання детонаційних  
наноалмазів, що не містять азот.  
Вплив ковалентно-зв'язаного азоту  
в молекулах вибухових речовин на вихід  
наноалмазів**

*Досліджено можливість отримання безазотних детонаційних наноалмазів з вироблених промисловістю вибухових речовин, показано малу ймовірність їх отримання. Встановлено залежність виходу детонаційних наноалмазів від змісту ковалентно-зв'язаного азоту C–N в молекулах вибухових речовин, визначено оптимальний (23–28 % (за масою)) діапазон вмісту азоту.*

**Ключові слова:** детонаційні наноалмази, безазотний наноалмаз, ковалентно-зв'язаний азот–вуглець, індивідуальні вибухові речовини, сумішеві вуглецьвмісні вибухові речовини, детонаційний синтез, механізм утворення детонаційних наноалмазів, заряди вибухових речовин.

**ВСТУП**

Збільшення кількості областей використання детонаційних наноалмазів (ДНА) приводить до необхідності отримання і застосування безазотних ДНА. Наприклад, ДНА практично ідеально підходять в якості відбиваючої речовини для повільних нейтронів (ПН) для спорудження з них пас-ток [1]. Однак необхідно попередньо видалити деякі елементи – поглиначі ПН, до яких відносяться водень, кисень, хлор та оксиди металів (вогнетривкі домішки). Крім того, необхідно дуже вузьке фракціонування ДНА – 2, 3, 4, 4, 5 нм.

Оксиди металів видаляють за допомогою соляної кислоти HCl при впливі ультразвуку; водень, кисень і хлор – жорсткою обробкою фтором. Але азот, в основному, знаходиться всередині кристалічної решітки ДНА і видалення його навряд чи можливо. Наявність азоту в кристалічній решітці наноалмазів доведено ще в [2], коли при згорянні ДНА нарівні з CO<sub>2</sub> симбатно і постійно виділяється азот.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

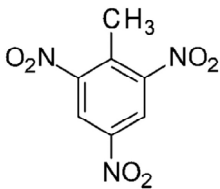
Для синтезу ДНА використовували вибухову камеру “Альфа-2М” об'ємом 2,14 м<sup>3</sup>. Заряди вибухових речовин (ВР) використовували пресовані ( $\rho \approx 2000$  кг/мм<sup>2</sup>), діаметром 60 мм, довжиною 106–120 мм, масою 0,5 кг. Кожен експеримент складався з п'яти підривів. Бронювання (оболонка) зарядів було водним або водно-сольовим.

Для очищення ДНА використовували титановий автоклав і 10 %-ний розчин  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в 5 %-ому розчині  $\text{HNO}_3$ , при температурі  $\sim 230^\circ\text{C}$  і тиску  $\sim 80$  атм.

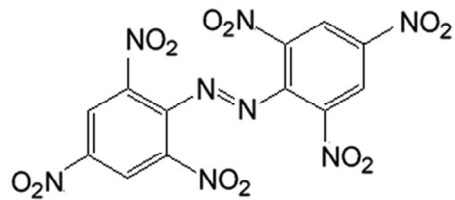
Для визначення вмісту азоту в кристалітах ДНА використовували класичний елементний аналіз (спалювання зразка в потоці кисню).

### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

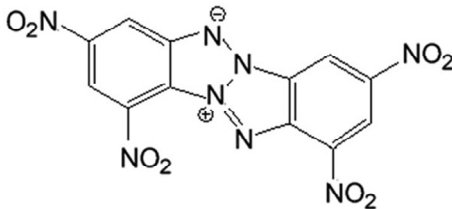
Для синтезу ДНА використовують потужні індивідуальні або сумішеві вуглецьвмісні ВР, в основному ароматичні нітросполуки і гетероциклічні нітраміни (рис. 1) із зазначенням кисневого балансу (КБ), виходу ДНА і вмісту азоту в молекулі. Викладені в [6] уявлення про механізм утворення кристалітів наноалмазів, де основну роль відіграють численні радикали С-С і С-Н, показують, що уникнути введення азоту в зростаючий дифузійним способом наноалмаз неможливо, бо у всіх молекулах є і залишається при розкладанні молекул ковалентний зв'язок С-Н (через нестачу енергії при вибуху).



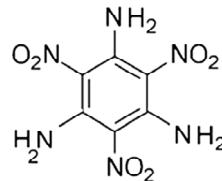
ТНТ (тринітротолуол)  
КБ =  $-74,0\%$ ,  
вихід ДНА –  $2,8\%$  [3],  
за даними автора –  $0,94\%$ ,  
вміст N у молекулі –  $18,5\%$



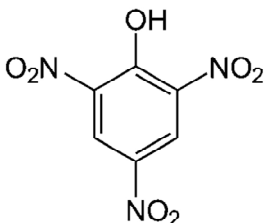
ГНАБ (гексанітроазобензол)  
КБ =  $-49,6\%$ ,  
вихід ДНА –  $6,63\%$  [4],  
вміст N у молекулі –  $24,8\%$



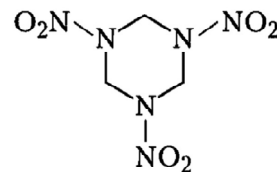
Z-TAKOT (тетранітробензотриазолобензотриазол)  
КБ =  $-74,2\%$ ,  
вихід ДНА –  $3,34\%$  [4],  
вміст N у молекулі –  $28,9\%$



TATB (тринітротриамінобензол)  
КБ =  $-55,8\%$ ,  
вихід ДНА –  $2,0\%$  [5],  
вміст N у молекулі –  $32,6\%$

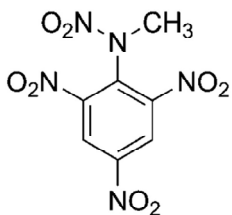


ТНФ, пікринова кислота (тринітрофенол)  
КБ =  $-45,4\%$ ,  
вихід ДНА –  $1,4\%$ ,  
вміст N у молекулі –  $18,3\%$

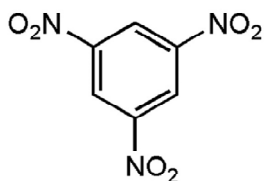


ГГ, гексоген (циклотриметилентринітрамін)  
КБ =  $-21,6\%$ ,  
вихід ДНА –  $0,88\%$ ,  
вміст N у молекулі –  $37,8\%$

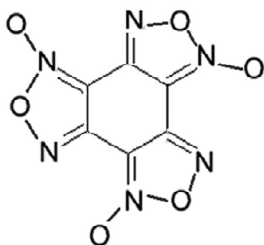
Рис. 1. Структурні формули індивідуальних ВР, що використовуються для отримання ДНА.



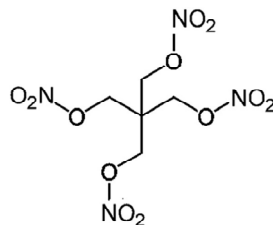
Тетрил (N-метил-2,4,6-тринітрофенілнітрамін)  
КБ = -47,4 %,   
вихід ДНА – 7,3 %,   
вміст N у молекулі – 24,8 %



ТНБ (тринітробензол)  
КБ = -56,3 %,   
вихід ДНА – 3,3 %,   
вміст N у молекулі – 19,7 %



БТФ (бензотрифуроксан)  
КБ = -38,1%,   
вихід ДНА не встановлено,   
вміст N у молекулі – 33,3 %



ТЭН (пентаеритриттетранітрат)  
КБ = -20,3 %,   
після одержання ДНА експерименти   
не проводили,   
вміст N у молекулі – 17,7 %

Рис. 1. (Продовження).

Крім того, стає зрозумілим вкрай низький вихід ДНА з гексогену (~ 0,9 % (за масою)) і з ТАТБ (~ 2,0 % (за масою)) замість очікуваного авторами [5] ~ 13 % (за масою). В тому й іншому випадку всі атоми вуглецю пов'язані ковалентними зв'язками з азотом, хоча у ТАТБ з цим зв'язком конкурує ковалентний зв'язок С-С в ароматичному кільці. Але велика кількість радикалів С-N, атакуючих зростаючу частинку ДНА, не дозволяє сформувати не тільки безазотний наноалмаз, але і часом взагалі алмазний нанокристал.

Таким чином, отримання безазотних ДНА з потужних ВР, що випускаються промислово, швидше за все, не реально. Велика кількість радикалів С-N, що атакують частинку ДНА, не дозволяє виключити азот, що вбудовується в кристалічну решітку.

Вміст азоту (елементний аналіз) в молекулах ВР, сумішевих складах і ДНА різних виробників, отриманих різним способом, приведено в табл. 1, 2. Результати показують, що умови синтезу та складу ВР мало впливають на вміст азоту в ДНА. Про існування вуглецьвмісних безазотних ВР, що мають потрібний кисневий баланс (КБ) ~ -35(-55) % [7] і необхідну питому потужність [8] невідомо.

Теоретично можна використовувати нітроєфіри, наприклад, ТЕН (пентаеритриттетранітрат) –  $C(CH_2ONO_2)_4$ , в якому відсутній ковалентний зв'язок С-N. Однак КБ цієї потужної ВР становить лише -20,25 %, тобто дуже мало "вільного" вуглецю, при тому, що питома потужність його досить висока – 72370 кДж/кг·кс [8, 9]. Додавка в ТЕН безкисневих і безазотних органічних сполук до рекомендованого КБ, можливо, дозволила б отримати безазотні або малоазотні ДНА (< 0,5 % (за масою)).

Звичайно, механізм утворення ДНА значно складніший, аніж уявляється в даний час і, можливо, здійснюється не один механізм утворення праштруктури наноалмазів і його подальшого росту, а декілька.

**Таблиця 1. Вміст азоту в молекулах ВР і в сумішевих складах**

Скорочене найменування ВР	Вміст N в молекулі, % (за масою)	Вихід ДНА, % (за масою)
ТНТ	18,5	2,8
ГНАБ	24,8	6,63
Z-ТАКОТ	28,9	3,34
ТАТБ	32,6	2,4
ТНФ	18,3	1,4
Гексоген (ГГ)	37,8	0,9
Тетрил	24,8	7,3
ТНБ	19,7	3,3
ТЕН	17,7	–
БТФ	33,3	–
ТНТ/ГГ 50/50	28,2	6,5
ТНТ/ГГ 60/40	26,2	8,2

**Таблиця 2. Вміст азоту в ДНА, отриманих в різних умовах**

Склад заряду ВР, %	Виробник	Умови підриву	Вміст азоту, % (за масою)
ТГ ~ 50/50	НВО “Алтай”, м. Бійськ, РФ	Без бронювання	2,2
ТГ ~ 50/50	АТ “Аліт”, м. Житомир, Україна	Льодяне бронювання	2,1
ТГ 50/50	ФДУП “СКТБ “Технолог”, м. Санкт-Петербург, РФ	Водне бронювання	2,5
ТГ 50/50	ФДУП “СКТБ “Технолог”, м. Санкт-Петербург, РФ	Бронювання водним розчином уротропіну	2,2
ТГ 50/50	ФДУП “СКТБ “Технолог”, м. Санкт-Петербург, РФ	Бронювання водним розчином гідразину	2,6
ТГ 50/50	ФДУП “СКТБ “Технолог”, м. Санкт-Петербург, РФ	Бронювання водним розчином аміаку	2,7
ТГ 50/50	ФДУП “СКТБ “Технолог”, м. Санкт-Петербург, РФ	Бронювання водним розчином сечовини	2,7
ТНФ, пікринова кислота	ФДУП “СКТБ “Технолог”, м. Санкт-Петербург, РФ	Водне бронювання	2,3
Тетрил	ФДУП “СКТБ “Технолог”, м. Санкт-Петербург, РФ	Водне бронювання	2,7

Важливі дослідження, що ілюструють хоч і не механізм, а місце утворення ДНА, проведено співробітниками Інституту гідродинаміки (Новосибірськ, РФ) [10]. На рис. 2 показано наростання розміру наночастинок вуглецю за часом після проходження фронту детонаційної хвилі (метод малокутового рентгенівського розсіювання (МКРР)).

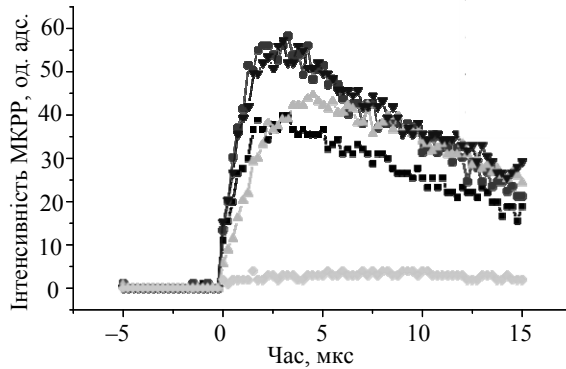


Рис. 2. Метод малокутового рентгенівського розсіювання [10] (дозволено використовувати Е. Р. Пруелом): ТГ 70/30 (■); ТГ 50/50 (●); ТНТ (▲); ТГ 60/40 (▼); гексоген (◆).

МКРР дозволяє в динаміці визначати параметри частинок, що формуються.

Якщо врахувати, що час проходження речовиною від фронту детонаційної хвилі до площини Чепмена-Жуге (зона хімічних реакцій) для досліджуваних зарядів становить  $\sim 0,1\text{--}0,3$  мкс, то стає зрозумілим, що ріст частинок нановуглецю йде в основному на початку зони Тейлора (адіабатичного розширення продуктів детонації). Фіксація  $\sim 2$  нм частинок вуглецю в зоні хімічних реакцій (ЗХР) говорить про наступне: щільність плазми ЗХР становить  $\sim 2,5$  г/см<sup>3</sup>, щільність графіту –  $\sim 2,2$  г/см<sup>3</sup>, а щільність алмазу –  $\sim 3,5$  г/см<sup>3</sup>, таким чином, видимі методом МКРР частинки в ЗХР не є графітом, а, швидше за все, зародками алмазної фази. Далі, при адіабатичному розльоті первинних частинок наноалмазів, що вже утворилися, йде їхній подальший ріст за дифузійним механізмом з С–С і С–N радикалів [6]. Потім, у міру вичерпання цих радикалів, падіння їх об'ємної концентрації, їх рекомбінації, падіння тиску і температури, збільшення розмірів вуглецевих частинок йде вже не за механізмом утворення наноалмазів, а за механізмом конденсації на частинках ДНА неалмазного вуглецю [11]. Потім, через 3 мкс, за рахунок атаки агресивних газів (СО<sub>2</sub> і Н<sub>2</sub>О) йде вже зменшення діаметра частинок нановуглецю, що утворилися, – газифікація частини вуглецевої “шуби” на частинках ДНА.

Природно, постає питання про вплив вихідних ВР, що містяться в молекулах азоту, на вихід ДНА.

На рис. 3 показана емпірична залежність виходу ДНА від азоту, що міститься в молекулах ВР. Підриг зарядів тротилу, гексогену, пікринової кислоти, тетриллу, ТГ 50/50 і ТГ 60/40 (вихід ДНА з цих сплавів також наведено на рис. 3) здійснюється в однакових і максимально оптимізованих умовах. Для приблизної оцінки придатності ВР для отримання ДНА можна використовувати наведену залежність. Ця залежність виходу ДНА від вмісту ко-

валентно-зв'язаного в молекулах ВР азоту С–N носить яскраво виражений шпильчастий характер, причому вмісту азоту в насиченому ним ТАТБ дійсно відповідає вихід ДНА – ~ 2 % (за масою) (низхідна гілка кривої).

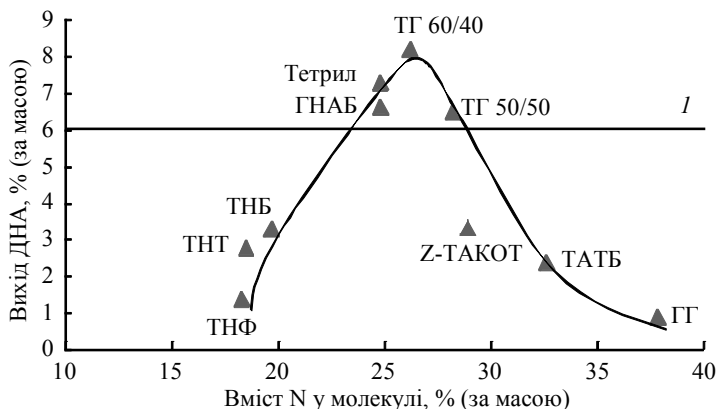


Рис. 3. Залежність виходу ДНА від вмісту азоту в індивідуальних ВР і сумішевих зарядах; I – економічно обґрунтований вихід ДНА.

Для отримання економічно доцільного виходу ДНА  $\geq 6$  % (за масою), згідно рис. 3, можна рекомендувати використання індивідуальних або сумішевих ВР з вмістом ковалентно-зв'язаного азоту від 23 до 28 % (за масою).

Сумішеві ВР, на прикладі ТГ 60/40, ТГ 50/50 також дають вихід ДНА в залежності від змісту в них азоту, близький до залежності для індивідуальних ВР.

## ВИСНОВКИ

Вперше розглянуто можливість цілеспрямованого отримання безазотних ДНА і показано незначну ймовірність їх отримання при використанні нітросполук з ковалентним С–N-зв'язком.

Вперше визначено залежність виходу ДНА від змісту ковалентно-зв'язаного з вуглецем азоту в молекулах ВР і визначено його оптимальний (від 23 до 28 % (за масою)) діапазон.

Рекомендовано використання нітроєфірів для отримання безазотних або малоазотних ( $< 0,5$  % азоту) ДНА.

V. Yu. Dolmatov

Federal State Unitary Enterprise

“Special Design and Technology Bureau“ Technologist”,

St. Petersburg, Russia

On the possibility of obtaining detonation nanodiamonds that do not contain nitrogen. Influence of covalently bound nitrogen in explosive molecules on nanodiamond yield

*The possibility of obtaining nitrogen-free detonation nanodiamonds (DNDs) with explosives produced by the industry is investigated, and the small probability of their production is shown. The dependence of DND yield on the content of covalently bonded nitrogen C–N in the molecules of explosives was established, and the optimal (23–28 wt %) range of nitrogen content was determined.*

**Keywords:** detonation nanodiamonds, nitrogen-free nanodiamond, covalently bonded nitrogen-carbon, individual explosives, mixed carbon-containing explosives, detonation synthesis, mechanism of detonation nanodiamonds formation, explosive charges.

1. Nesvizhevsky V., Koster U., Dubois M., Batische N., Frezet L., Bosak A., Gines L., Williams O. Fluorinated nanodiamonds as unique neutron reflector. *Carbon*. 2018. Vol. 130. P. 799–805.
2. Кулакова И.И., Корольков В.В., Яковлев Р.Ю., Карпухин А.В., Лисичкин Г.В. Строение частиц химически модифицированного наноалмаза детонационного синтеза. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2009. Вып. 12. С. 299–305.
3. Титов В.М., Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах. *Физика горения и взрыва*. 1989. Т. 35, № 3. С. 117–126.
4. Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю., Сагдиев Ф.А. Синтез алмаза при детонации ароматических нитросоединений. *V Всесоюзное совещание по детонации: Сб. докл.* Красноярск, 5–12 авг. 1991 г. Черноголовка: ОИХФ, 1991. Т. 1. С. 27–30.
5. Петров Е.А., Барабошкин К.С., Бычин Н.В., Ларионов Б.В., Байрамян И.В. Исследование ТАТБ для детонационного синтеза наноалмазов. *VI Ставеровские чтения: ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Труды Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, посвященной 30-летию открытия наноалмазов*. Бийск, Горный Алтай, п. Усть-Сема 9–12 сент. 2012 г. Бийск: Научкоград, 2012. С. 14–15.
6. Dolmatov V.Yu. On the mechanism of the detonation synthesis of nanodiamonds. *J. Superhard Mater.* 2008. Vol. 30, no. 4. P. 233–240.
7. 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. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 4. P. 290–294.
8. Dolmatov V.Yu., Myllymäki V., Vehanen A., Dorokhov A.O., Kiselev M.N. Dependence of the detonation nanodiamond yield on the detonation process parameters. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no. 5. P. 355–359.
9. Лобойко Б.Г., Любятинский С.Н. Зоны реакции детонирующих твердых взрывчатых веществ. *Физика горения и взрыва*. 2000. Т. 36, № 6. С. 45–64.
10. Титов В.М., Тен К.А., Прууэл Э.Р., Толочко Б.П., Аульченко В.М. Синхротронное излучение для исследования динамических процессов. *Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН*. [http://ancient.hydro.nsc.ru/srexpl/srexpl\\_short\\_ru.pdf](http://ancient.hydro.nsc.ru/srexpl/srexpl_short_ru.pdf)
11. Dolmatov V.Yu., Yur'ev G.S., Myllymäki V., Korolev K.M. Why detonation nanodiamonds are small. *J. Superhard Mater.* 2013. Vol. 35, no 2. P. 77–82.

Надійшла до редакції 08.08.19

Після доопрацювання 08.08.19

Прийнята до опублікування 30.09.19