

**В. Ю. Долматов^{1,*}, А. О. Дорохов², А. С. Козлов¹,
В. А. Марчук¹, V. Mullymäki³, A. Vehanen³**

¹Федеральне державне унітарне підприємство

“Спеціальне конструкторсько-технологічне бюро “Технолог”,

м. Санкт-Петербург, Росія

²АТ “Завод “Пластмас”, м. Копейськ, сел. Советов, Росія

³“CarbodeonLtd. Oy”, Ваанта, Фінляндія

*diamondcentre@mail.ru

Можливість прогновної оцінки виходу ДНА з індивідуальних вибухових речовин

Зроблено спробу прогновної оцінки виходу детонаційних наноалмазів (ДНА) із вибухових речовин зі ще недооціненими можливостями: тринітробензолу (ТНБ), гексанітроазобензолу (ГНАБ), тетранітробензотріадолензотріазолу (Z-TAKOT), тринітротріамінобензолу – пікринової кислоти (ТАТБ), тринітрофенолу (ПК), бензотріфуроксану (БТФ). За відомої швидкості детонації ВР, на підставі раніше отриманих залежностей, можна визначити питому потужність вибухових речовин, а потім вихід ДНА, або безпосередньо визначити вихід ДНА у вузькому діапазоні для кожної ВР, і в подальшому перевірити отримані значення експериментально.

Ключові слова: швидкість детонації, детонаційний наноалмаз, вихід наноалмазів, прогноз, вибухові речовини, питома потужність.

ВСТУП

До теперішнього часу процес синтезу детонаційних наноалмазів (ДНА) із зарядів суміші тротилу та гексогену досить добре вивчено, відомі оптимальні емпіричні значення основних параметрів, що керують синтезом: склад заряду (~ 60 % тротилу і ~ 40 % гексогену), щільність заряду (1,6–1,7 г/см³) [1], оптимальний кисневий баланс (–35–(–60) %) [1], наявність водного або водно-уротропінового бронювання заряду [2], неокислювальне, а краще, відновлювальне середовище підриву [3]. Водночас тиск в зоні хімічної реакції (ЗХР) має перевищувати 17 ГПа, а температура повинна бути не менше 3000 К [4]. В [5] визначено, що оптимальна температура синтезу дорівнює 3800–4300 К, а тиск в площині Чепмена-Жуге (Ч-Ж) знаходиться в межах 24–28 ГПа.

В [5] введено нове поняття – питома потужність (ПП) вибухових речовин (ВР), що дорівнює відношенню теплоти вибуху до одиниці маси ВР і часу вибуху. На практиці в якості одиниці маси доцільно використовувати 1 кг (або 1 моль) ВР, а як одиницю часу – 1 мкс, співрозмірну з часом протікання процесів в ЗХР.

Під часом протікання хімічної реакції мається на увазі час, необхідний для просування речовини від фронту детонаційної хвилі до площини Ч-Ж, де, в основному завершуються хімічні реакції.

Таким чином, запропоновано визначити потужність ВР як відношення теплоти вибуху до одиниці маси (кг) і одиниці часу (мкс), тобто $W = \frac{Q}{\tau}$, де W –

питома потужність ВР, кДж/(кг·мс); Q – теплота вибуху, кДж/кгс; τ – час виділення енергії від фронту детонаційної хвилі до площини Ч-Ж, мкс.

З ПП ВР пов'язані швидкість детонації ВР і тиск газів в площині Ч-Ж. Знайдено залежність виходу ДНА від швидкості детонації і тиску в площині Ч-Ж: оптимальний (> 5 % (за масою)) вихід ДНА припадає на ПП ВР від 30000 до 60000 кДж/(кг·мс), швидкість детонації від 7250 до 8000 м/с і тиск в площині Ч-Ж від 21 до 28 ГПа.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Дані з виходу ДНА отримано авторами даної роботи, причому всі підривання проведено у вибуховій камері Альфа-2-М ємністю 2,14 м³, заряди (по 500 г) виготовлено і підірвано одним і тим же оператором, підрив здійснювали у водяному панцері.

Отримані авторами та літературні дані наведено в таблиці, де можна зіставити відомі виходи ДНА з різних індивідуальних та сумішевих речовин, отриманих, як правило, в неоптимальних умовах, і прогнозне значення виходу ДНА в умовах, близьких до оптимальних. В даній роботі використано дані, наведені в [6] – залежність експериментального виходу ДНА від питомої потужності, тиску в площині Ч-Ж, швидкості детонації ВР і залежність питомої потужності від швидкості детонації.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Прогноз з виходу ДНА було здійснено за ВР, наведених на рис. 1 і в таблиці. Ці ВР становлять значний інтерес як можливі замітники сплавів тротилгексоген (ТГ) через дефектність і дорожнечу гексогену.

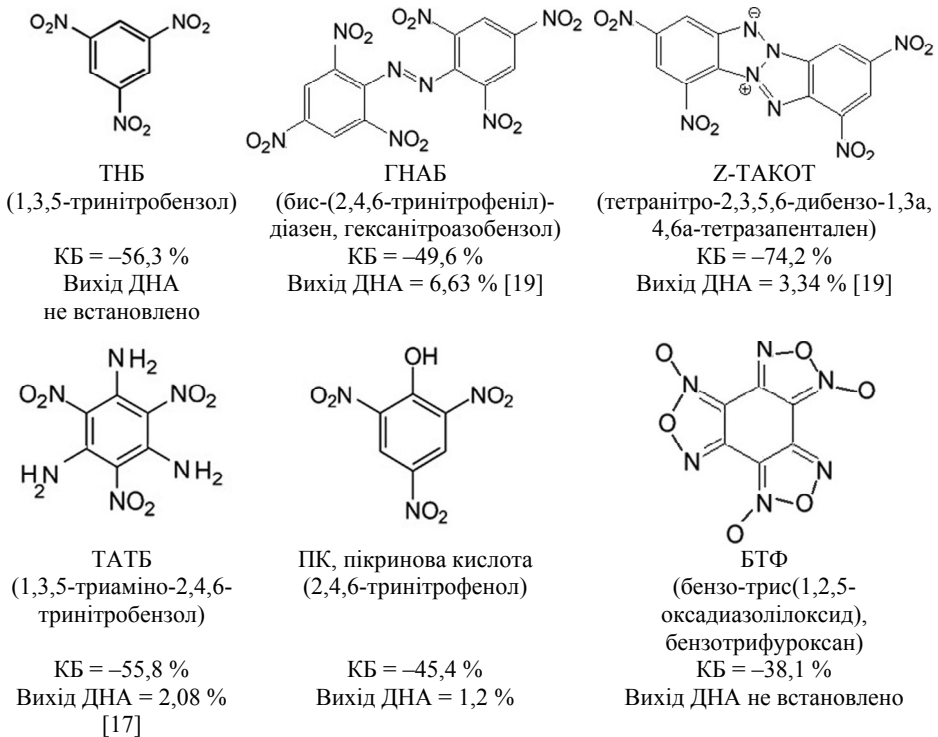


Рис. 1. Структурні формули індивідуальних ВР, що використовуються для отримання ДНА.

Параметри детонаційного процесу зарядів різних ВР

Назва ВР, склад суміші	Кисневий баланс (КБ), %	Щільність заряду ρ , г/см ³	Теплота вибуху $Q_{\text{в.в.}}$, кДж/кг	Т, К	Час протікання хімічної реакції в ЗХР τ , мкс	Питома потужність, кДж/(кг·мкс)	Одержаний вихід ДНА, % (за масою)	Швидкість детонації D , м/с	Тиск в площині Ч-Ж, ГПа	Вихід ДНА, % (за масою), визначений			Прогноз- ний вихід ДНА, % (за масою)
										за потужністю	за швидкістю	за детонації	
ТНТ (лигий)	-74	1,62	4232 [7,8]	3600	0,29 [8]	14593	0,8	6850 [9]	сер. 18,5 [10]				
ТГ 70/30	-58,3	1,61	4684*	3988	0,08 [8]	58550	3,53 [11] (6,6)	7420 [7]	27,6 [10] (22,0)				
ТГ 60/40	-53,0	1,66	4835*	3930	0,14 [8]	34540	8,2	7510 [7]	22,3 [12]				
ТГ 50/50	-47,8	1,62	4944 [7]	3820	0,13 [8]	38031	7,0	7670 [8]	24,6 [13]				
ТГ 40/60	-42,6	1,66	5137*	3910	0,11 [8]	46700	6,0	7850 [14]	26,0 [4]				
ТГ 36/64 (пресований)	-40,5	1,68	5197*	немає даних	0,10 [9]	51970	5,4	8000 [9]	сер. 28,1 [10]				
ТГ 30/70	-37,3	1,60	4969 [8]	3210	0,08 [8]	66100	5,45 [15] (5,5)	8052 [7]	21,4 [16] (28,0)				
гексоген (ГГ)	-21,6	1,68	5740 [14]	3700	0,07 [8]	82000	0,9	8670 [14]	34,5 [14]				
тетрил	-47,4	1,65	4602 [17]	4300	0,10 [9]	46000	7,3	7500 [9]	26,7 [10]				
ТАТБ	-55,8	1,83	4522 [18]	3270	0,3 [8] (0,1)	44000	2,08 [17]	7650 [18]	29 [9]	6,0	4,2	6,5	4,2-6,5
ПК	-45,4	1,70	4022 [18]	3200	0,11	37000	1,2**	7480	26,5	5,9	5,5	5,5	5,5-5,9
ГНАБ	-49,6	1,63	немає даних	3820	не розраховати без $Q_{\text{в.в.}}$	32000	6,63 [19]	7311 [19]	24,6	5,2	6,1	4,4	4,4-6,1
БТФ	-38,1	немає даних	5861 [18]	4700	0,07	80000	немає даних	8610 [18]	36 [18]	1,5	0,1	1,5	1,5
Z-ТАКОТ	-74,2	1,603	немає даних	3810		30000	3,34 [19]	7250	26,3	4,9	5,6	4,0	4,0-5,6
ТНБ	-56,3	1,65	4600 [18]	Немає даних	0,14	32600	немає даних	7300	20,8	5,3	3,0	4,3	4,3-5,3

Примітка. ТАТБ, ПК, ГНАБ, БТФ, Z-ТАКОТ, ТНБ – див. рис. 1; цифри у круглих дужках – уточненні значення за даними рис. 2-5; сер. – середнє значення.

* Розрахована теплота вибуху.

** У заряді ПК води – 7,7 %, густина – 1,49 г/см³.

Оскільки найбільш доступною величиною є швидкість D детонації ВР (залежить від щільності заряду), то доцільно її використовувати для визначення орієнтовної ПП ВР (рис. 2), а за її допомогою – виходу ДНА (рис. 3).

За відомої швидкості швидкість детонації можна також орієнтовно визначити вихід ДНА (рис. 4).

Якщо для даної ВР відомо значення тиску в площині Ч-Ж, то, враховуючи дані рис. 5, можна також визначити передбачуваний вихід ДНА.

Таким чином, отримуємо передбачуваний діапазон виходу ДНА, досягнення якого стає можливим при дотриманні двох простих умов – максимально можливої щільності заряду і водного бронювання заряду.

Звичайно, автори отримали не точне значення виходу ДНА, а певний діапазон значень, але, як правило, невеликий.

Так, при оптимальних умовах підриву заряду ТАТБ (максимальній щільності заряду, водному бронювання і відновлюваному газовому середовищу у вибуховій камері) вихід ДНА може скласти не 2 % (за масою) [17], а 4,2–6,5 % (за масою). Час протікання хімічних реакцій в ЗХР, швидше за все, складе не 0,3 мкс [8], а $\sim 0,1$ мкс. Кисневий баланс ТАТБ ($-55,8$ %) знаходиться близько до меж рекомендованої області (-35 –(-60) %).

На рис. 4 показано, що необхідно використовувати ВР, що мають швидкість детонації від 7250 до 8000 м/с. Тобто, за відомої швидкості детонації ВР або їх суміші можна з достатньою точністю оцінити вихід ДНА з цих продуктів.

На рис. 2 показана практично прямо пропорційна залежність між швидкістю детонації ВР і їхньою потужністю: досить точно можна визначити питому потужність ВР та їхніх складів. Але дані для потужності ТГ 70/30 невідрізняються від інших, швидше за все, час реакції в ЗХР було сильно занижено авторами [8], ніж це відбувається в реальному процесі.

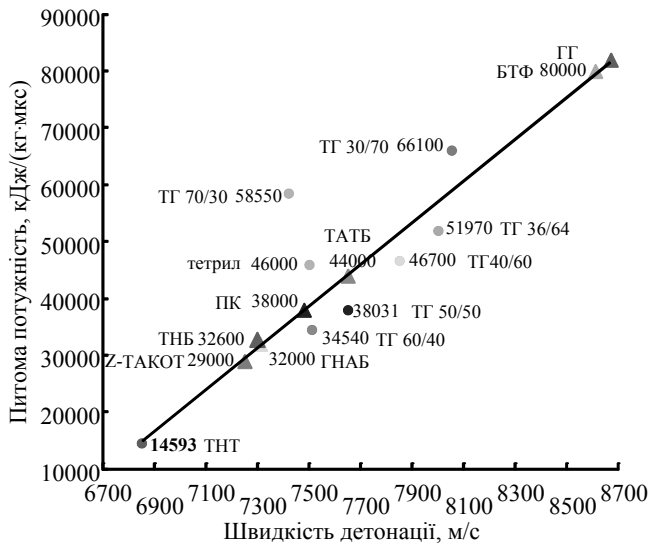


Рис. 2. Залежність питомої потужності ВР від швидкості детонації ВР.

При використанні такої широко відомої ВР, як ПК, при щільності заряду $1,7 \text{ г/см}^3$ вихід ДНА може скласти 5,5–5,9 % (за масою), а швидкість хімічних реакцій в ЗХР – $\sim 0,11$ мкс. Низький (1,2 % (за масою)) вихід ДНА обумовлено низькою ($1,49 \text{ г/см}^3$) щільністю заряду, а звідси і низькою (~ 6760 м/с)

швидкістю детонації, і наявністю в ПК 7,7 % (за масою) води. Пресування безводної ПК пов'язане з високою небезпекою процесу.

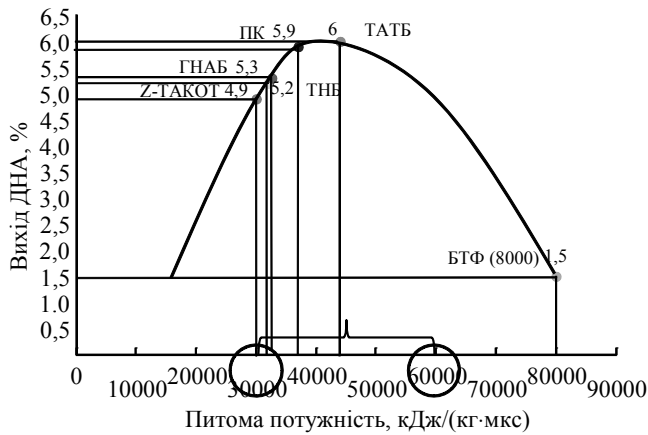


Рис. 3. Залежність виходу ДНА від питомої потужності ВР.

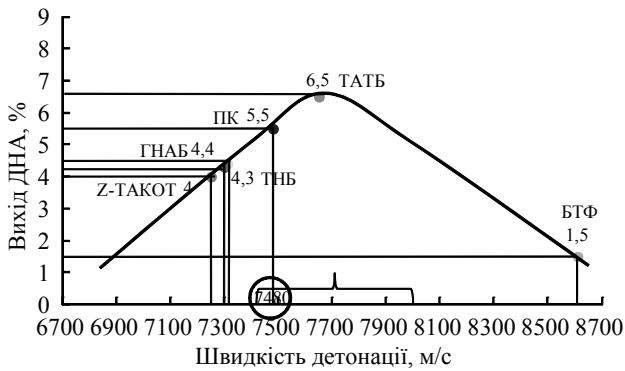


Рис. 4. Залежність виходу ДНА від швидкості детонації ВР.

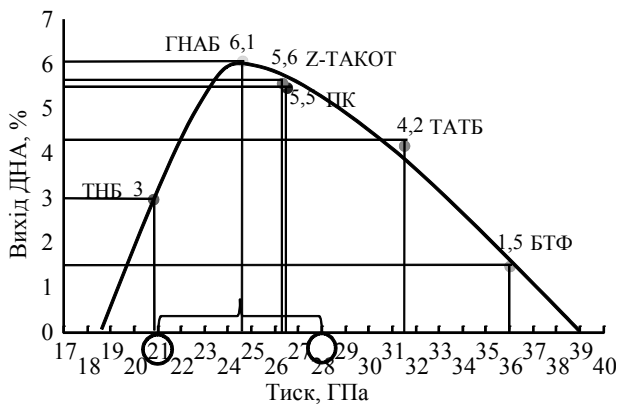


Рис. 5. Залежність виходу ДНА від тиску в площині Ч-Ж при підриві ВР.

Вихід ДНА при використанні ГНАБ [19] становить 6,63 % (за масою), що трохи перевищує прогнозні дані (4,4–6,1 % (за масою)). Синтез ДНА за [19]

було проведено в інертному газовому середовищі, але не вказано як виділяли ДНА і визначали вихід ДНА.

Згідно з рис. 2–5 при оптимальному проведенні синтезу вихід ДНА з БТФ може мати невелике значення – до 1,5 % (за масою). Це пов'язано не тільки з дуже великою потужністю цієї ВР і аномально високим (33,3 % (за масою)) вмістом азоту в молекулі БТФ, але і з відсутністю водню в молекулі, що також знижує вихід ДНА [20]. Час реакції в ЗХР може скласти ~ 0,07 мкс. Кисневий баланс (38,1 %) знаходиться на межі рекомендованої (–35–(–55) %) області.

Вихід ДНА при використанні Z-ТАКОТ становить 3,34 % (за масою) при підриві заряду в газовому середовищі при щільності 1,6 г/см³. Прогнозні дані при використанні зарядів при щільності, близькій до 1,85 г/см³, у водному бронюванні можуть скласти від 4,0 до 5,6 % (за масою). До негативного фактору, що впливає на вихід, можна віднести надто великий (–74,2 %) негативний КБ (як і в ТНТ).

У разі ТНБ вихід ДНА може скласти 3,0–5,5 % (за масою), що в рази більше, ніж при використанні найближчого аналога – ТНТ, час протікання хімічних реакцій в ЗХР може скласти 0,14 мкс. Негативним фактором тут також є КБ = –56,3 %, що знаходиться у верхньої межі рекомендованого (–35–(–60) %) діапазону.

Виходячи зі знайдених залежностей (див. рис. 2–5) можна уточнити, на думку авторів, помилкове визначення тиску в площині Ч-Ж для складів ТГ 70/30 – знизити його з 27,6 [10] до 22,0 ГПа, а для складу ТГ 30/70 [16] – навпаки, підняти його з 21,4 ГПа до прогнозного 28,0 ГПа. Умови виділення ДНА і визначення виходу в [10] і [16] не описано. Крім того, для цих же складів вихід ДНА можна підняти з 3,53 [11] до 6,6 % (за масою), а ось для складу ТГ 30/70 вихід ДНА, визначений в [15], збігається з прогнозним виходом – ~ 5,5 % (за масою).

В [15] авторами отримано вихід ДНА для складу ТГ 70/30, що дорівнює 8,3 % (за масою) (синтез здійснено в газовому середовищі), що видається малоймовірним, враховуючи, швидше за все, невеликий тиск в площині Ч-Ж (22,0 ГПа), УМ ТГ 70/30 в 58550 кДж/(кг·мкс) відповідає значенню виходу ~ 5,0 % (за масою). Крім того, автори даної роботи багаторазово здійснювали синтез ДНА з ТНТ в різних умовах, причому вихід ДНА ніколи не перевищував 1 % (за масою), тобто майже в 3 рази менше, ніж за [15] (2,8 % (за масою)).

Для перевірки результатів прогнозів необхідно здійснити синтез при максимально можливій щільності зарядів ВР у водному бронюванні.

ВИСНОВКИ

Отримані прогнозні дані по виходу ДНА цілком можна використовувати для орієнтовної оцінки перспективи застосування ВР, зокрема, тринітротриамінобензола, тринітрофенолу, гексанітроазобензолу, бензотрифуроксану, Z-ТАКОТ і тринітробензолу.

V. Yu. Dolmatov¹, A. O. Dorokhov², A. S. Kozlov¹,
V. A. Marchukov¹, V. Myllymäki³, A. Vehanen³

¹Federal State Unitary Enterprise

“Special Design and Technology Bureau “Technologist”,

St. Petersburg, Russia

²JSC “Plastmass Plant”, Kopeisk, Chelyabinsk Region, Russia

³Carbodeon Ltd. Oy, Vantaa, Finland

Possibility of predictive estimation of DND yield from individual explosives

In this work, an attempt is made to predict detonation nanodiamonds (DND) yield from still underestimated explosives: trinitrobenzene, hexanitroazobenzene, tetranitrobenzotriazolobenzotriazole, trinitrotriaminobenzene, trinitrophenol, benzotrifuroxan. Knowing the detonation velocity of explosives, based on previously determined dependences, it is possible to determine power density of explosives, and then DND yield or you can directly determine DND yield in a narrow range for each explosive, and subsequently verify the numbers obtained experimentally.

Keywords: *detonation velocity, detonation nanodiamonds, nanodiamonds yield, forecast, explosives, power density.*

1. Dolmatov V.Yu. Assessment of applicability of explosive charges for synthesis of detonation nanodiamonds, *J. Superhard Mater.* 2016. Vol. 38, no. 5. P. 373–376.
2. Dolmatov V.Yu. Modified method for synthesis of detonation nanodiamonds and their real elemental composition. *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. Vol. 81, no. 10. P. 1747–1753.
3. Pat. 7,862,792 US Diamond-carbon material and a method for the production thereof. V.Yu. Dolmatov. Publ. 04.01. 2011.
4. Даниленко В.В. Взрыв: физика, техника, технология. Москва: Энергоатомиздат, 2010. 784 с.
5. Долматов В.Ю., Дорохов А.О., Мюллюмаки В., Веханен А., Марчуков В.А. Зона химических реакций при детонационном синтезе наноалмазов на фазовой диаграмме углерода. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2019. Вып. 22. С. 199–204.
6. 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.
7. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. Ленинград: Химия, 1973. 688 с.
8. Лобойко Б.Г., Любятинский С.Н. Зоны реакции детонирующих твёрдых взрывчатых веществ. *Физика горения и взрыва.* 2000. Т. 36, № 6. С. 45–64.
9. Дремин А. Н., Шведов К. К. Определение давления Чепмена-Жуге и времени реакции в детонационной волне мощных ВВ. *Журн. прикл. механики и техн. физики.* 1964. № 2. С. 154–159.
10. Даниленко В. В. Особенности синтеза детонационных наноалмазов. *Физика горения и взрыва.* 2005. Т. 41, № 5. С. 104–116.
11. Ставер А. М., Лямкин А. И. Получение ультрадисперсных алмазов из взрывных веществ. *Межвузовск. сб. “Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства”.* Красноярск: Изд-во: ротاپринт КрПИ, 1990. С. 3–22.
12. Барабошкин К.С., Козырев Н.В., Комаров В.Ф. Исследование синтеза наноалмазов адсорбционным методом. *Ползуновский вестник.* 2006. № 2. С.13–18.
13. Mader C. L. Numerical modeling of detonations. *University of California press.* Berkley, Los Angeles, London, 1979. P. 485.
14. Лямкин А.И. Образование наноалмазов при динамическом воздействии на углеродсодержащие соединения: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Красноярск, 2007.
15. 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.
16. Бабушкин А.Ю., Лямкин А.И., Ставер А.М. Особенности получения ультрадисперсного материала на основе углерода из взрывчатых веществ. *Сб. докл. V Всесоюз. совещ. по детонации.* Красноярск, 5–12 авг. 1991. Т. 1. С. 81–83.
17. 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: *Тр. Всероссийской науч.-техн. конф.*

- с междунар. участием, посвященной 30-летию открытия наноалмазов.* Бийск, Горный Алтай, п. Усть-Сема, 9–12 сент. 2012, г. Бийск: Наукоград, 2012. С. 14–15.
18. Краткий энциклопедический словарь / под ред. Б.П. Жукова. Москва: Янус К, 2000. 596 с.
 19. 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. Черноголовка: ОИХФ. 1991. Т. 1. С. 27–30.
 20. Dolmatov V.Yu., Myllymäki V., Vehanen A. A possible mechanism of nanodiamond formation during detonation synthesis. *J. Superhard Mater.* 2013. Vol. 35, no. 3. P. 143–150.

Надійшла до редакції 30.01.20

Після доопрацювання 30.01.20

Прийнята до опублікування 14.02.20