

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕХАНИЗМА ДЕТОНАЦИИ ТРОТИЛА, ГЕКСОГЕНА И ОКТОГЕНА МЕТОДОМ ИЗОТОПНЫХ ИНДИКАТОРОВ

В. Ф. Анисичкин

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, avf@hydro.nsc.ru

Проведен анализ известных результатов экспериментальных исследований методом изотопных индикаторов механизма детонации и образования алмазной фазы углерода в продуктах взрыва тротила, гексогена, октогена и их смесей. Приведены зависимости относительного выхода и фазового состава углерода в продуктах детонации компонентов смесевых взрывчатых веществ от размеров частиц взрывчатых веществ.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, детонация, изотопный метод, наноалмаз.

ВВЕДЕНИЕ

Под механизмом детонации понимается совокупность простых реакций и процессов, происходящих в ходе детонационного превращения взрывчатого вещества (ВВ). Один из методов изучения механизмов химических реакций, в том числе детонационных, — метод изотопных индикаторов, примененный для мощных ВВ в [1–6].

В двух опытах, результаты которых опубликованы в [2] и [3], был синтезирован тротил, в метильную группу (CH_3) молекул которого вводился изотоп углерода ^{13}C вместо ^{12}C , что позволяло дополнительно выяснить, равноправны ли в реакциях детонации атомы углерода метильной группы и бензольного кольца. В первом опыте меченый тротил был в смеси с гексогеном со средним размером частиц ≈ 50 мкм [2], во втором — в смеси с крупнозернистым октогеном с размером частиц ≈ 120 мкм [3]. Это позволяло дополнительно изучить процессы перемешивания и химического взаимодействия компонентов ВВ в процессе детонации.

Компоненты ВВ перед смешиванием проверялись на содержание изотопа ^{13}C . В углеводе гексогена и октогена было около 1.1 % атомов ^{13}C , т. е. природное соотношение изотопов. В тротиле, как оказалось, около 58 % молекул содержали «метку» в метильной группе. Возможные ошибки измерений изотопных отношений в исходных ВВ и в продуктах детонации

приведены в [3]. В среднем такие ошибки составляли $2 \div 3$ %.

Заряды ВВ готовили методом литья (опыт № 1 — тротил/гексоген (ТГ)) и прессования (опыт № 2 — тротил/октоген (ТО)). Состав: тротил — 40 %, гексоген (или октоген) — 60 %. Масса заряда № 1 35.33 г, промежуточный заряд (бустер) 4.43 г (гексоген и ≈ 5 % связующего, близкого по составу к парафину). Масса заряда № 2 31.14 г, бустер 9.67 г на основе октогена. Заряды были цилиндрической формы с отношением длины к диаметру $\approx 3 : 1$. (Масса зарядов ограничивалась количеством имевшегося «меченого» тротила.) Иницирование производилось электродетонатором, содержащим 0.8 г гексогена.

Взрывная камера перед подрывом продувалась и заполнялась гелием, в опыте № 1 без предварительного откачивания, в опыте № 2 после откачивания и продувки. Заряд № 1 подрывался в водяной оболочке во взрывной камере объемом около 2 м^3 , заряд № 2 — в ледяной оболочке в камере объемом 0.17 м^3 . Такие условия взрыва позволяли сохранить конденсированные продукты взрыва и их алмазную компоненту, согласно [7–9].

В [4–6] радиоактивный изотоп ^{14}C вводился в бензольное кольцо молекул тротила или в молекулы гексогена. В [6] содержащий «метку» гексоген смешивался с графитом. Масса зарядов составляла ≈ 100 г, бустера из прессованного флегматизированного гексогена — ≈ 5 г. Заряды иницировались электродетонатором. Подрывы проводились в камере объемом $\approx 0.175 \text{ м}^3$, заполненной газообразным азотом при давлении ≈ 0.8 МПа, достаточном для

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32412).

сохранения конденсированных продуктов взрыва и алмазной фазы. Приведенные в [4–6] данные осреднены по результатам 3–7 параллельных экспериментов.

После подрыва в конденсированных продуктах взрыва определялось общее содержание углерода и содержание в нем меченых атомов. Алмазная фаза из общего углерода выделялась кипячением в сильных кислотах, и в ней также определялось содержание «метки». Содержание нерадиоактивного изотопа ^{13}C в [2, 3] определялось методом масс-спектрометрии, ошибки измерений составляли $2 \div 3\%$, как отмечено выше. Содержание радиоактивного изотопа ^{14}C в [4–6] определялось по удельной радиоактивности. Ошибки в расчетах выхода продуктов детонации по таким измерениям составляли $3 \div 4\%$ [4]. (В работе [2] дополнительно газообразные продукты взрыва разделялись последовательной конденсацией при температуре жидкого азота и жидкого гелия, определялся их химический состав и содержание «метки».)

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Исходными для расчетов экспериментальными данными были состав ВВ, содержание меченых атомов в компонентах ВВ, а также содержание меченых атомов в алмазных и неалмазных фазах углерода продуктов детонации.

В ряде опытов определялся качественный и количественный состав продуктов взрыва. Но в расчетах использовались известные экспериментальные результаты для аналогичных составов ВВ без «метки», в частности результаты [10, 11], осредненные для большого числа опытов и поэтому более точные.

Состав продуктов взрыва детонатора и промежуточного инициирующего заряда определялся в отдельных опытах, вычитался из общего количества полученных продуктов взрыва на первом этапе расчетов и далее не учитывался.

Анализ экспериментальных результатов работ [2, 5]

Достаточно полный набор данных в экспериментах с мечеными атомами углерода для ВВ с близкими характеристиками, а потому сопоставимых и пригодных для совместного анализа, получен для состава ТГ 40/60 в работах [2] и [5].

Так как массы изотопов углерода ^{12}C и ^{13}C или ^{14}C , использованных в [2, 5] в качестве «меток», отличаются, то расчеты необходимо проводить не в единицах массы, а в числе атомов. Поэтому далее анализ выполнялся в расчете на 100 атомов углерода в составе ВВ.

В эксперименте [2] в составе ТГ 40/60 из каждых 100 атомов углерода 60.26 атома углерода находятся в составе молекул тротила, 39.74 атома — в составе гексогена. В метильной группе молекул тротила 58 % атомов — изотопы ^{13}C . Кроме того, и в бензольном кольце 1.1 % атомов — изотопы ^{13}C (природное содержание). Следовательно, всего в тротиле из 60.26 атомов углерода 5.56 меченых. Отсюда в тротиле изотопное отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ равно 0.102. В гексогене из каждых 39.74 атомов углерода 0.44 меченых (природное содержание). Отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в гексогене равно 0.011. В целом в ВВ отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ равно 0.064. Средний размер частиц гексогена около 50 мкм.

В продуктах взрыва в свободном состоянии оказалось 34.09 атома углерода из каждых 100 атомов углерода в составе ВВ. Это составляет 8.5 % массы ВВ и соответствует данным [10] и, например, [11], где для смесей тротил/гексоген выход свободного конденсированного углерода описывается линейной зависимостью (в процентах от массы ВВ):

$$m_{(\text{C})}/m_{\text{ВВ}} = 1.98 + 16.25g, \quad (1)$$

где $m_{(\text{C})}$ — масса свободного углерода, $m_{\text{ВВ}}$ — масса ВВ, g — массовая доля тротила в смеси (0.4 в рассматриваемом эксперименте).

В свободном углероде, выделившемся из ТГ 40/60, отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ оказалось равным 0.064, т. е. из 34.09 атомов углерода 2.06 меченых. После удаления неалмазной фазы осталось 22.8 атома из каждых 34.09 атомов свободного углерода. Отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в оставшейся алмазной фазе составило 0.074, т. е. из 22.8 атомов углерода 1.57 меченых.

Полученные в этих экспериментах результаты ниже представлены в виде соотношений, отражающих баланс меченых и немеченых атомов углерода для тротила и гексогена и их продуктов детонации.

Углеродный состав и изотопные характеристики ВВ до подрыва. Исходные углеродные характеристики тротила (TNT) и гексогена (RDX) отражают следующие уравнения:

$$N_{\text{TNT}} + N_{\text{RDX}} = 100,$$

где

$$N_{\text{TNT}} = 60.26, N_{\text{RDX}} = 39.74,$$

где N — число атомов углерода компонента ВВ, рассмотрение ведется в расчете на 100 атомов углерода в исходной смеси тротила и гексогена;

$${}^{13}N_{\text{TNT}}/{}^{12}N_{\text{TNT}} = 0.102$$

— отношение чисел меченых и немеченых атомов углерода в обогащенном «меткой» тротиле, причем ${}^{13}N_{\text{TNT}} + {}^{12}N_{\text{TNT}} = N_{\text{TNT}}$;

$${}^{13}N_{\text{RDX}}/{}^{12}N_{\text{RDX}} = 0.011$$

— природное отношение концентраций изотопов углерода в гексогене, причем ${}^{13}N_{\text{RDX}} + {}^{12}N_{\text{RDX}} = N_{\text{RDX}}$.

Углеродный состав и изотопные характеристики продуктов детонации. Полученные в эксперименте данные для продуктов детонации смеси тротила и октогена записываются в виде следующих ниже соотношений:

$$\begin{aligned} {}^{13}C_{\text{TNT}} + {}^{12}C_{\text{TNT}} + {}^{13}C_{\text{RDX}} + {}^{12}C_{\text{RDX}} = \\ = 34.09, \quad (2) \end{aligned}$$

где C — число атомов углерода, выделившихся в свободном виде (в том числе в алмазной фазе) из каждых 100 атомов в составе ВВ, причем ${}^{13}C_{\text{TNT}}/{}^{12}C_{\text{TNT}} = 0.102$, ${}^{13}C_{\text{RDX}}/{}^{12}C_{\text{RDX}} = 0.011$ (если не учитывать обсуждаемые ниже структурный и изотопный эффекты и считать изотопное отношение таким же, как и в исходных ВВ);

$${}^{13}C/{}^{12}C = 0.064, \quad (3)$$

— изотопное отношение в свободном углероде, где ${}^{13}C = {}^{13}C_{\text{TNT}} + {}^{13}C_{\text{RDX}}$, ${}^{12}C = {}^{12}C_{\text{TNT}} + {}^{12}C_{\text{RDX}}$. Из приведенных уравнений можно найти число C атомов углерода для каждого компонента ВВ.

Для алмазной фазы

$$\begin{aligned} {}^{13}D_{\text{TNT}} + {}^{12}D_{\text{TNT}} + {}^{13}D_{\text{RDX}} + {}^{12}D_{\text{RDX}} = \\ = 22.8, \quad (4) \end{aligned}$$

где D — число атомов углерода, выделившихся в этой фазе, причем ${}^{13}D_{\text{TNT}}/{}^{12}D_{\text{TNT}} = 0.102$, ${}^{13}D_{\text{RDX}}/{}^{12}D_{\text{RDX}} = 0.011$ (как и в исходных ВВ);

$${}^{13}D/{}^{12}D = 0.074 \quad (5)$$

— изотопное отношение, определенное после очистки в кислотах, где ${}^{13}D = {}^{13}D_{\text{TNT}} + {}^{13}D_{\text{RDX}}$, ${}^{12}D = {}^{12}D_{\text{TNT}} + {}^{12}D_{\text{RDX}}$. Из приведенных уравнений можно найти число D атомов углерода для каждого компонента ВВ.

Однако в приведенных выше соотношениях не учитывается возможная различная роль атомов углерода метильной группы и атомов углерода бензольного кольца молекул тротила, что может быть обусловлено не только структурными эффектами (положением в молекуле и специфическими химическими связями с соседними атомами), но и изотопным эффектом — разной массой атомов ${}^{12}\text{C}$ и ${}^{13}\text{C}$. Оценить, насколько этот эффект существен, позволяет сравнение приведенных выше результатов работы [2] с экспериментальными данными [5]. В работе [5], где также исследовался состав ТГ 40/60 с гексогеном близкой дисперсности, мечеными были атомы углерода ${}^{14}\text{C}$ гексогена, в котором все атомы углерода занимают равноправное положение в отличие от тротила. Было получено, что $\approx 14\%$ алмазной фазы образуется из углерода гексогена. Этот результат позволяет детализировать и дополнить приведенные выше уравнения баланса.

Дополнительные изотопные характеристики тротила. Для учета выделенного расположения «метки» в метильной группе необходимо атомы углерода метильной группы $N_{\text{TNT(M)}}$ и бензольного кольца $N_{\text{TNT(B)}}$ рассматривать отдельно.

Отношение числа меченых и немеченых атомов углерода в обогащенной «меткой» метильной группе равно

$${}^{13}N_{\text{TNT(M)}}/{}^{12}N_{\text{TNT(M)}} = 1.38,$$

причем ${}^{13}N_{\text{TNT(M)}} + {}^{12}N_{\text{TNT(M)}} = N_{\text{TNT}}/7$, так как в метильной группе тротила находится $1/7$ общего числа атомов углерода тротила.

Природное соотношение чисел меченых и немеченых атомов углерода в бензольном кольце

$${}^{13}N_{\text{TNT(B)}}/{}^{12}N_{\text{TNT(B)}} = 0.011,$$

причем ${}^{13}N_{\text{TNT(B)}} + {}^{12}N_{\text{TNT(B)}} = N_{\text{TNT}} \cdot 6/7$, так как в бензольном кольце находится $6/7$ общего числа атомов углерода тротила.

Дополнительные изотопные характеристики продуктов детонации. Согласно [5] примерно

14 % алмазной фазы образовалось из углерода гексогена:

$$(^{13}D_{\text{RDX}} + ^{12}D_{\text{RDX}})/(^{13}D + ^{12}D) = 0.14.$$

Далее для учета происхождения свободного углерода из метильной группы молекул тротила соотношение (2) необходимо переписать более детально:

$$^{13}C_{\text{TNT(M)}} + ^{12}C_{\text{TNT(M)}} + ^{13}C_{\text{TNT(B)}} + \\ + ^{12}C_{\text{TNT(B)}} + ^{13}C_{\text{RDX}} + ^{12}C_{\text{RDX}} = 34.09,$$

причем $^{13}C_{\text{TNT(M)}}/^{12}C_{\text{TNT(M)}} = 1.38$,
 $^{13}C_{\text{TNT(B)}}/^{12}C_{\text{TNT(B)}} = 0.011$, $^{13}C_{\text{TNT(M)}} +$
 $^{13}C_{\text{TNT(B)}} = ^{13}C_{\text{TNT}}$, $^{12}C_{\text{TNT(M)}} + ^{12}C_{\text{TNT(B)}} =$
 $^{12}C_{\text{TNT}}$, $^{13}C_{\text{RDX}}/^{12}C_{\text{RDX}} = 0.011$.

Для учета происхождения алмазного углерода из метильной группы тротила соотношение (4) также запишем более подробно:

$$^{13}D_{\text{TNT(M)}} + ^{12}D_{\text{TNT(M)}} + ^{13}D_{\text{TNT(B)}} + \\ + ^{12}D_{\text{TNT(B)}} + ^{13}D_{\text{RDX}} + ^{12}D_{\text{RDX}} = 22.8$$

— число атомов углерода, выделившихся в алмазной фазе из каждых 100 атомов в составе ВВ; причем $^{13}D_{\text{TNT(M)}}/^{12}D_{\text{TNT(M)}} = 1.38$,

$$^{13}D_{\text{TNT(B)}}/^{12}D_{\text{TNT(B)}} = 0.011, \quad ^{13}D_{\text{TNT(M)}} + \\ ^{13}D_{\text{TNT(B)}} = ^{13}D_{\text{TNT}}, \quad ^{12}D_{\text{TNT(M)}} + ^{12}D_{\text{TNT(B)}} = \\ ^{12}D_{\text{TNT}}, \quad ^{13}D_{\text{RDX}}/^{12}D_{\text{RDX}} = 0.011.$$

Остальные соотношения остаются без изменений.

Таким образом, выше выписаны уравнения, связывающие полученные в эксперименте данные. Их решение позволяет найти покомпонентный состав свободного углерода продуктов детонации: $C_{\text{TNT}} = 23.8$, $C_{\text{RDX}} = 10.3$, $D_{\text{TNT}} = 19.6$, $D_{\text{RDX}} = 3.2$. Далее, зная все числа N , находим следующие величины:

$$C_{\text{TNT}}/N_{\text{TNT}} \quad \text{и} \quad C_{\text{RDX}}/N_{\text{RDX}}$$

— доли общего числа атомов углерода компонентов ВВ, выделившегося в свободном виде;

$$D_{\text{TNT}}/C_{\text{TNT}} \quad \text{и} \quad D_{\text{RDX}}/C_{\text{RDX}}$$

— содержание алмазной фазы в конденсированном углероде, выделившемся из тротила и гексогена;

$$D_{\text{TNT}}/N_{\text{TNT}} \quad \text{и} \quad D_{\text{RDX}}/N_{\text{RDX}}$$

— доли общего числа атомов углерода ВВ, выделившегося в алмазной фазе.

Из полученных результатов можно также рассчитать выходы свободного углеро-

Характеристики ВВ и состав углерода продуктов детонации смесей тротила и гексогена (или октогена), рассчитанный по экспериментальным данным [2–5]

Номер опыта	Характеристики ВВ			Характеристики продуктов детонации			
	Состав		Размер частиц, мкм	$m_{(C)}/m_{\text{HE}}$	$C_{\text{HE}}/N_{\text{HE}}$	$D_{\text{HE}}/C_{\text{HE}}$	$D_{\text{HE}}/N_{\text{HE}}$
	ВВ	массовое содержание, %					
3	Тротил	50	—	0.143	0.385	0.858	0.331
	Октоген	50	6.9	0.058	0.357	0.615	0.220
1	Тротил	40	—	0.146	0.395	0.826	0.326
	Гексоген	60	50	0.042	0.259	0.310	0.080
2	Тротил	40	—	0.164	0.440	0.766	0.339
	Октоген	60	120	0.030	0.187	0.324	0.061
4	Тротил	50	—	0.170	0.45	0.72	0.324
	Октоген	50	175	0.023	0.20	0.36	0.075
Данные работ [10, 11]	Тротил	100	—	0.182	0.49	0.12	0.06
	Гексоген (октоген)	100	—	0.02	0.126	0.50	0.062

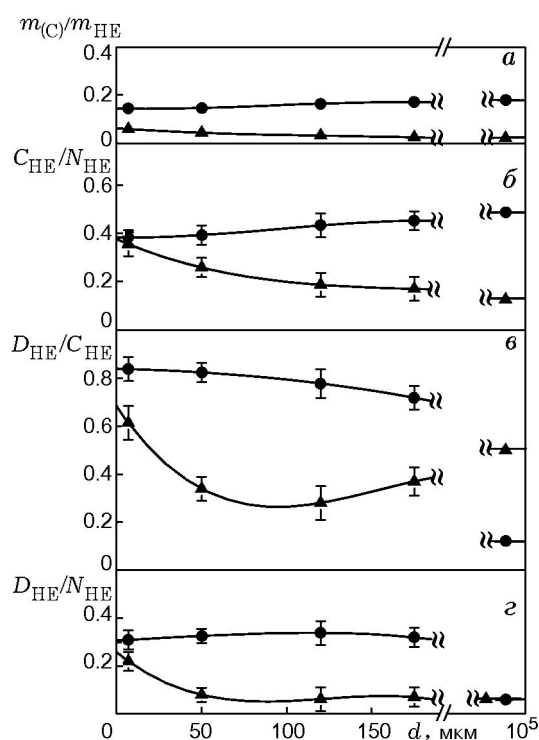
да по отношению к массе компонента ВВ: $m_{(C)TNT}/m_{TNT}$ и $m_{(C)RDX}/m_{RDX}$.

Результаты расчетов приведены в таблице и на рисунке. Суммарные ошибки, определяемые ошибками измерений изотопных отношений (см. выше) и состава конденсированных продуктов взрыва [11], показаны на рисунке.

Степень «неравноправия» в детонационных процессах атомов углерода метильной группы и бензольного кольца молекул тротила характеризуют следующие результаты расчета:

$$D_{TNT(M)}/N_{TNT(M)} = 0.27$$

— доля атомов углерода метильной группы, выделившихся в алмазной фазе;



Зависимость состава конденсированных продуктов детонации компонентов смесевых ВВ от размера частиц ВВ:

● — тротил, ▲ — гексоген или октоген (расчет по экспериментальным данным [2–5], см. таблицу); а — $m_{(C)}/m_{NE}$ — масса свободного углерода по отношению к массе компонента ВВ, б — C_{NE}/N_{NE} — доля углерода компонента ВВ, перешедшего в свободное состояние, в — D_{NE}/C_{NE} — содержание алмазной фазы в свободном углероде компонента ВВ, г — D_{NE}/N_{NE} — доля углерода компонента ВВ, перешедшего в алмазную фазу; крайние правые точки — данные [2–5] для однокомпонентных ВВ диаметром в несколько сантиметров, рассматриваемых как одна частица

$$D_{TNT(B)}/N_{TNT(B)} = 0.34$$

— доля атомов углерода бензольного кольца, выделившихся в алмазной фазе. То есть из метильной группы тротила в алмазную фазу переходят 27 % атомов, а из бензольного кольца — 34 % атомов углерода. При этом

$$(C_{TNT(M)} - D_{TNT(M)})/N_{TNT(M)} = 0.074,$$

$$(C_{TNT(B)} - D_{TNT(B)})/N_{TNT(B)} = 0.068$$

— доля атомов углерода метильной группы и бензольного кольца соответственно, выделившихся в неалмазной фазе. Остальные 66 % атомов углерода метильной группы и около 60 % атомов углерода бензольного кольца переходят в газообразные продукты детонации.

Таким образом, в алмазную фазу углерода в большей степени переходят атомы углерода бензольного кольца молекул тротила, а в газообразные продукты — углерод метильной группы.

Анализ экспериментальных результатов работы [3]

В опыте № 2 [3] исследовалась смесь тротила и октогена ТО 40/60 с таким же содержанием атомов ^{13}C в метильной группе молекул тротила, как и в рассмотренном выше опыте № 1. А так как элементный состав октогена и гексогена одинаковы, то одинаковы и исходные изотопные отношения и углеродный состав смесевых ВВ в опытах № 1 и 2. Но в отличие от опыта № 1 в опыте № 2 использовался крупнозернистый октоген с размером частиц ≈ 120 мкм. В результате получены изотопные отношения в продуктах детонации, отличные от данных опыта № 1:

$$^{13}C/^{12}C = 0.079 \quad (6)$$

— в свободном углероде (в опыте № 1 $^{13}C/^{12}C = 0.064$);

$$^{13}D/^{12}D = 0.091 \quad (7)$$

— в алмазной фазе (в опыте № 1 $^{13}D/^{12}D = 0.074$).

Заменяя соотношения (3) и (5) соотношениями (6) и (7) соответственно (остальные остаются без изменений, кроме замены индексов RDX на индексы НМХ) и решая систему, получаем результаты, которые приведены в таблице (опыт № 2) и на рисунке. При

этом следует отметить, что в расчетах разность вероятностей попадания атомов метильной группы и бензольного кольца в алмазную или аморфную фазу углерода считалась такой же, как и в опыте № 1. Это допущение можно обосновать близостью составов и мощностей ВВ в опытах № 1 и 2.

Анализ экспериментальных результатов работы [4]

В двух экспериментальных постановках в работе [4] исследования выполнялись для смеси тротила и октогена ТО 50/50. Тротил был мечен изотопом ^{14}C в том месте бензольного кольца, которое связано с метильной группой. В одном случае использовался октоген с размером частиц ≈ 6.9 мкм, в другом крупнозернистый октоген — 175 мкм. Получены существенно различающиеся результаты, что позволило авторам сделать вывод о влиянии процессов перемешивания компонентов ВВ на процессы детонации.

По экспериментальным данным [4] были проведены расчеты по приведенной выше системе уравнений с «равноправными» атомами углерода. Результаты представлены в таблице (опыты № 3 и 4) и на рисунке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных на рисунке данных следует, что полученные результаты в целом удовлетворительно согласуются. Зависимости плавные, кроме того, как будет показано ниже, имеют «правильную» асимптотику. Все это свидетельствует о точности и достоверности анализируемых экспериментальных данных. (Некоторый разброс и несогласование результатов могут быть вызваны не всегда корректным определением эффективных размеров частиц ВВ.)

Другой вывод заключается в том, что на процесс детонации и образования алмазной фазы существенно влияет перемешивание компонентов ВВ, что следует, например, из сравнения результатов опытов № 1 и 2, № 3 и 4. Так, в алмазе крупнозернистого ВВ «метки» существенно больше по сравнению с дисперсным ВВ. Следовательно, алмаз в крупнозернистом ВВ выделился в основном из тротила. В дисперсном ВВ распределение «метки» по продуктам взрыва более равномерное, так как компо-

ненты ВВ больше перемешались в процессе детонации.

В части *a* рисунка приведены зависимости относительного выхода свободного углерода из тротила и гексогена (или октогена) от размеров частиц сенсibilизатора (в данном случае гексогена или октогена) — $m_{(C)}/m_{\text{HE}}$. При больших размерах частиц ВВ, т. е. практически при раздельном реагировании компонентов, выход свободного углерода приближается к ≈ 18 и ≈ 2 % массы тротила и сенсibilизатора соответственно, что согласуется с экспериментальными данными, например, [12] и [11] (формула (1)) для индивидуальных ВВ.

Однако более показательным является количественный выход свободного углерода по отношению к количеству углерода в составе компонента ВВ — $C_{\text{HE}}/N_{\text{HE}}$ (в данном случае удобнее вернуться от масс к числам атомов углерода). Эти зависимости представлены в части *b* рисунка. Для ВВ из крупных частиц при практически раздельном реагировании выход свободного углерода составляет $C_{\text{HE}}/N_{\text{HE}} \approx 49$ и ≈ 12 % для тротила и гексогена (или октогена) соответственно (≈ 18 и ≈ 2 % от массы ВВ, как отмечено выше). Но в мелкозернистых смесях степени перехода углерода компонентов ВВ в свободное состояние оказались приблизительно равны, около 38 %. Этот результат можно объяснить следующим. При раздельном реагировании выход свободного углерода зависит от кислородного баланса только данного компонента. С уменьшением размеров частиц увеличивается удельная поверхность раздела компонентов и доля перемешавшегося вещества. В случае мелкозернистых ВВ степени окисления углерода компонентов оказались практически равными. Но для этого должны были выровняться концентрации углерода из обоих компонентов ВВ. То есть углеродные компоненты мелкозернистых ВВ практически полностью перемешиваются до начала процесса окисления углерода.

Этот результат следует сравнить с выполненной в [10] оценкой роли диффузионных процессов при параметрах детонации мощных ВВ. Для образующихся при детонации углеродных частиц размером 10^{-9} м толщина диффузионного слоя за характерное время детонационных превращений $0.5 \cdot 10^{-6}$ с не превышает 10^{-6} м. Минимальный средний размер частиц ВВ в рассматриваемых экспериментах на порядок больше расчетной толщины диффузи-

онного слоя и составляет $6.9 \cdot 10^{-6}$ м. Но для отдельных атомов углерода и кислорода, кластеров или фрагментов молекул ВВ размером порядка 10^{-10} м расчетная толщина диффузионного слоя может приближаться к размерам частиц мелкозернистого ВВ. На порядок может ускорить диффузию также и гидродинамическое (турбулентное) перемешивание компонентов ВВ [13, 14].

В обоснование высокой скорости диффузии в детонационной волне, следующей из экспериментальных данных, необходимо также отметить «перегрев» поступательных степеней свободы в иницирующей ударной волне [15] и возникающую при этом скоростную неравновесность атомов и осколков молекул разной массы.

В части в рисунка приведены зависимости содержания алмазной фазы в углероде, выделившемся из тротила и гексогена (или октогена).

Для больших размеров частиц ВВ содержание алмазной фазы в свободном углероде стремится к таковому для независимо реагирующего тротила $\approx 12\%$ и гексогена (или октогена) $\approx 50\%$, что определялось независимо в [10, 11] и следует из результатов работы [6]. С уменьшением размеров частиц ВВ содержание алмаза в углероде тротила возрастает до $\approx 85\%$.

Содержание алмазной фазы в свободном углероде, выделившемся из сенсibilизатора, с уменьшением размеров частиц ВВ сначала падает с ≈ 50 до $\approx 30\%$, затем возрастает до $50 \div 70\%$.

Как видно из хода зависимостей, приведенных на рисунке, влияние диффузии на процессы детонационного разложения ВВ существенно при размерах зерен компонентов в несколько десятков микрометров и менее. При размерах в сотни микрометров и более эффект смешения несущественен. В промежуточном диапазоне при размерах в десятки-сотни микрометров происходит частичное перемешивание на границах зерен. Этот результат практически совпадает с выводом, сделанным в [16]. Здесь следует отметить, что только гидродинамическое (турбулентное) перемешивание в гетерогенных ВВ не приводит к предполагаемому перемешиванию на атомарном уровне и с разной скоростью для атомов и частиц разного размера, но существенно ускоряет диффузию.

При анализе механизма деструкции молекул ВВ в детонационном фронте не рассматривался изотопный эффект, обусловленный различием масс изотопов ^{12}C и ^{13}C или ^{14}C . Однако при ширине фронта сильной ударной волны порядка межатомного расстояния, как следует из оценок [17] и подтверждается расчетами методами молекулярной динамики, например, в [18], этот фактор может быть существенным. В таком узком переходном слое атомы углерода разной массы могут приобретать различные поступательные скорости и разделяться, взаимодействуя затем с другими атомами. В чистом виде этот изотопный эффект может проявляться в постановке [5], где по положению в молекуле гексогена все атомы углерода равноценны, но массы существенно различны (^{12}C и ^{14}C). Возможно, что ошибкой, вызванной этим эффектом, частично объясняется полученный выше расчетный уход «метки» в метильной группе от атомов углерода бензольного кольца тротила, преимущественно вошедших в состав алмазной фазы. Для более точной оценки изотопного эффекта необходимы специальные взрывные эксперименты с мечеными атомами. Что касается результатов расчетов, то изотопный эффект качественно их не меняет, меняется лишь оценка толщины диффузионного слоя. (Эффект перемешивания компонентов может быть более существенным для среднезернистых ВВ.)

В заключение следует отметить, что в анализируемых экспериментах использовались заряды с близкими характеристиками ВВ. Но изменение, например, плотности или технологии приготовления ВВ может существенно изменить и кинетику детонационного разложения [15, 19, 20].

ВЫВОДЫ

1. При детонации происходит частичное перемешивание и химическое взаимодействие компонентов смесевых взрывчатых веществ, что существенно влияет на фазовый состав углерода продуктов детонации компонентов мелкозернистых взрывчатых веществ.

2. При детонационном разложении меченые атомы углерода ^{13}C в метильной группе молекул тротила и атомы углерода ^{12}C бензольного кольца не равноценны в процессах образования продуктов взрыва.

Можно предположить, что процесс детонации и других взрывчатых веществ состава

$C_kH_lN_mO_n$ подчиняется отмеченным выше закономерностям.

ЛИТЕРАТУРА

1. McGuire R., Ornellas D., Akst I. Detonation chemistry: Diffusion control in non-ideal explosives // Propellants and Explosives. 1979. V. 4. P. 23–26.
2. Анисичкин В. Ф., Дерендяев Б. Г., Коптюг В. А. и др. Исследование процесса разложения в детонационной волне изотопным методом // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 3. С. 121–122.
3. Анисичкин В. Ф., Дерендяев Б. Г., Мальков И. Ю. и др. Исследование процесса детонации конденсированных ВВ изотопным методом // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314, № 4. С. 879–881.
4. 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.
5. Козырев Н. В., Брыляков П. М., Сен Чел Су, Штейн М. А. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314, № 4. С. 889–891.
6. Козырев Н. В., Сакович Г. В., Сен Чел Су. Исследование процесса синтеза алмазов из смеси взрывчатого вещества с углеродной добавкой изотопным методом // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 5. С. 117–118.
7. Выскубенко Б. А., Даниленко В. В., Лин Э. Э. и др. Влияние масштабных факторов на размеры и выход алмазов при детонационном синтезе // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 2. С. 108–109.
8. Мальков И. Ю. Сохранение углерода во взрывных камерах // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 5. С. 93–96.
9. Мазанов В. А. Макрокинетика сохранения конденсированного углерода и детонационно-наноалмаза в герметичной взрывной камере // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, вып. 4. С. 614–628.
10. 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.
11. Козырев Н. В., Голубева Е. С. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов из смесей тротила с гексогеном, октогеном и тэном // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 5. С. 119–123.
12. Физика взрыва. 2-е изд. / Ф. А. Баум, Л. П. Орленко, К. П. Станюкович, В. П. Челышев, Б. И. Шехтер. М.: Наука, 1975.
13. Мальков И. Ю. Коагуляция углерода в условиях нестационарных течений продуктов детонации // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 5. С. 155–157.
14. Anisichkin V. F., Gilev S. D., Ershov A. P., et al. Investigation of dense explosives detonation chemistry by labeled carbon atoms and conductivity measurements // Twelfth Intern. Detonation Symp. San Diego, 2002. P. 167–174.
15. Дремин А. Н. Открытия в исследовании детонации молекулярных конденсированных взрывчатых веществ в XX веке // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 6. С. 31–44.
16. Митрофанов В. В., Титов В. М. О смешении продуктов детонации смесевых ВВ в зоне химических реакций // Тез. докл. междунар. конф. «IV Заббахинские научные чтения». Снежинск: РФЯЦ-ВНИИТФ, 1995. С. 31.
17. Анисичкин В. Ф. Ширина фронта ударной волны в конденсированной среде // Динамика сплошной среды. Новосибирск: ИГиЛ СО РАН, 1983. Вып. 62. С. 141–145.
18. Kadau K., Germann T. C., Lomdahl P. S., et al. Microscopic view of structural phase transitions induced by shock waves // Science. 2002. V. 296. P. 1681–1684.
19. Utkin A. V., Kolesnikov S. A., Pershin S. V., Fortov V. E. Influence of initial density on the reaction zone for steady-state detonation of high explosives // Twelfth Intern. Detonation Symp. San Diego, 2002. P. 175–182.
20. Уткин А. В., Ананьин А. В., Колесников С. А., Першин С. В. Структура детонационных волн в индивидуальных и смесевых прессованных ВВ // Тр. междунар. конф. «VII Харитоновские тематические научные чтения». Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. С. 10–14.

*Поступила в редакцию 26/VI 2006 г.,
в окончательном варианте — 19/XII 2006 г.*