

УДК 548.3:621.921.34

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ВЫХОД ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

В. Ю. Долматов¹, А. Н. Озерин², Е. Д. Эйдельман³, А. С. Козлов¹

¹СКТБ «Технолог», 192076 Санкт-Петербург, diamondcentre@mail.ru

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколова РАН, 117393 Москва

³Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
197022 Санкт-Петербург

Описан простой способ прогнозной оценки выхода детонационных наноалмазов, учитывающий массовое содержание элементов в углеродсодержащем взрывчатом веществе общей формулы $C_aH_bN_cO_d$. Установлена эмпирическая зависимость содержания детонационных наноалмазов в полупродукте синтеза наноалмазов — алмазной шихте в зависимости от содержания углерода в молекулах взрывчатых веществ. Приведены зависимости выхода детонационных наноалмазов от содержания химических элементов в исходной системе, позволяющие давать количественные прогнозные оценки выхода детонационных наноалмазов.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, алмазная шихта, выход наноалмазов, элементный состав взрывчатых веществ.

DOI 10.15372/FGV2023.9380
EDN QEMRWB

ВВЕДЕНИЕ

Детонационные наноалмазы, открытые российскими учеными в 1963 г. [1], и в настоящее время не только представляют большой интерес как компоненты различных композиций: полимерных [2, 3], масляных [4], металлоалмазных покрытий [5], биоактивных [6], лакокрасочных [5], топливных [7], но и сами по себе являются объектом исследований, так как детонационное превращение углеродсодержащих взрывчатых веществ (ВВ), в результате которого и получают наноалмазы, является очень сложным процессом, механизм которого полностью не определен. В процессе детонационного превращения ВВ общей формулы $C_aH_bN_cO_d$ одномоментно протекает множество окислительно-восстановительных реакций, предположительно радикального типа. При этом температура в зоне химических реакций может достигать $3500 \div 4000$ К, а давление $25 \div 30$ ГПа. Зона химических реакций ограничивается плоскостью Чепмена — Жуге. Установлено, что оптимальная ширина зоны химических реакций, обеспечивающая высокий выход наноалмазов (более 5 % от массы исходного ВВ), составляет ≈ 0.6 мм, а время процесса — около 0.3 мкс [5, 8]. Окислитель

(кислород молекул ВВ) во фронте детонационной волны и до плоскости Чепмена — Жуге взаимодействует с горючим (углерод и водород в молекулах ВВ), создавая необходимые P, T -условия для коагуляции нанокапель «свободного» углерода в зоне химических реакций [8, 9]. Кислородный баланс исходного ВВ должен находиться в пределах от -35 до -55 %. Таким образом, значительная часть углерода в молекулах ВВ не претерпевает дальнейшего окисления и выделяется в виде «свободного» углерода. Этот «свободный» углерод содержит в себе в среднем 40 ÷ 60 % наноалмазов. Согласно работам [8, 9] можно предположить, что в зоне химической реакции «свободный» углерод находится в виде нанокапель. Выходя вместе с газообразными продуктами детонации за пределы плоскости Чепмена — Жуге, нанокапли углерода коагулируют в более крупные агрегаты нанометрового размера. В зависимости от градиентов температуры и давления при остывании эти агрегаты либо кристаллизуются в кристаллы наноалмаза, либо аморфизируются в неалмазные углеродные образования. Проведение экспериментов с ВВ является дорогостоящим и опасным процессом, поэтому прогнозирование выхода наноалмазов без проведения экспериментов крайне востребовано.

Ранее были описаны зависимости выхода

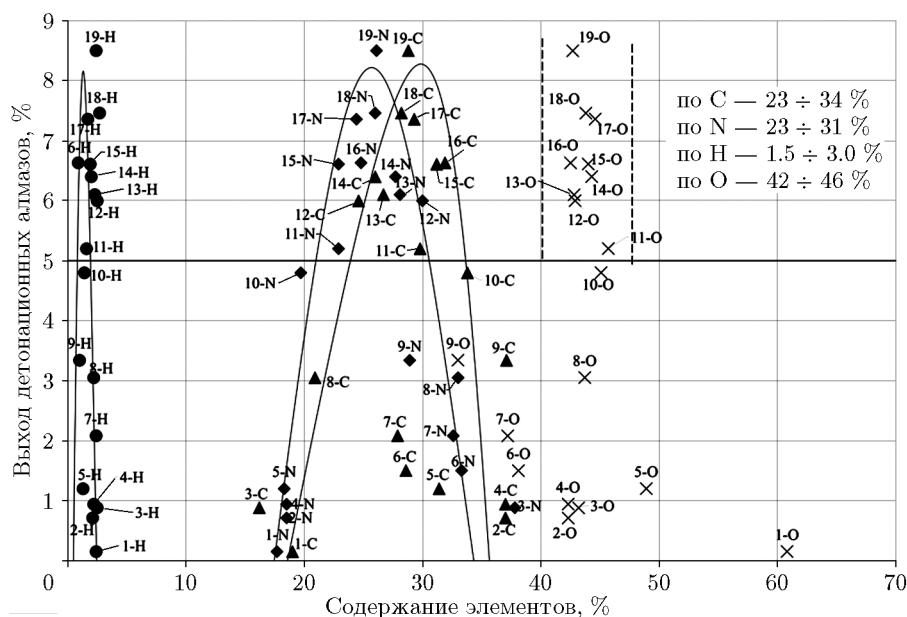


Рис. 1. Зависимости выхода детонационных наноалмазов от содержания углерода, водорода, азота и кислорода в молекулах ВВ

наноалмазов от удельной мощности ВВ, скорости их детонации и давления в плоскости Чепмена — Жуге [5, 8], кислородного баланса [10], содержания азота в молекулах [11].

Цель работы — оценка возможности прогнозирования выхода наноалмазов по массовому содержанию элементов, входящих в молекулы ВВ — углерода, водорода, азота и кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для осуществления подрыва зарядов ВВ использовали стальную взрывную камеру сохранения «Альфа-2М» (Россия) емкостью 2.14 м³. Подрыв зарядов осуществляли в водной оболочке, массовое соотношение ВВ : вода = 1 : 10. Среда подрыва — газообразные продукты предыдущих подрывов. Масса каждого заряда — 0.5 кг, в каждом эксперименте подрывали пять зарядов, заряды изготавливали из пентаэритриттетранитрата, 2,4,6-тринитротолуола, циклотриметилентринитрамина, 2,4,6-тринитрофенола, 2,4,6-тринитро-N-метил-N-нитроанилина и их смесей в различном соотношении.

Полученную в результате взрыва алмазную шихту сушили, затем обрабатывали разбавленной (ГОСТ 4461-77) азотной кислотой в концентрации 40 ÷ 50 % при температуре

220 ÷ 230 °С и давлении 80 ÷ 100 атм на опытной установке. Далее выделенные наноалмазы промывали дистиллированной водой в каскаде противоточных колонн. После достижения показателем pH водной среды значений 6 ÷ 7 очищенные наноалмазы сушили при температуре 115 ÷ 120 °С, температуру в сушильной камере поддерживали подачей перегретого водяного пара.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ АНАЛИЗ

В таблице представлено соотношение ВВ в смесевых составах, важная технологическая величина — содержание наноалмазов в алмазной шихте, выход наноалмазов и шихты, содержание элементов в ВВ.

Поскольку табличные данные трудно воспринимаются и интерпретируются, на их основе построены зависимости в виде, представленном на рис. 1, где уже четко прослеживается сложная связь выхода детонационных наноалмазов от содержания в ВВ всех четырех элементов.

Выраженная куполообразная зависимость выхода детонационных наноалмазов от массового содержания углерода в молекуле ВВ (рис. 1, верх зависимостей отсечен прямой, параллельной оси абсцисс, от 5 %) определяет

Выход детонационных наноалмазов
и массовое содержание элементов во взрывчатых веществах

№ п/п	Наименование	Кислородный баланс, %	Содержание углерода, %	Содержание водорода, %	Содержание азота, %	Содержание кислорода, %	Выход алмазной пыли без нестораемых примесей, %	Содержание детонационных наноалмазов в алмазной пыли (с нестораемыми примесями), %	Выход детонационных наноалмазов, %
1	Пентаэритриттетранитрат	-20.3	19.0	2.5	17.7	60.8	1.1	0.14	0.15
2	Тротил мелкодисперсный (из ацетона)	-74.0	37.0	2.2	18.5	42.3	19.74	3.4	0.71
3	Гексоген	-21.6	16.22	2.7	37.84	43.24	4.1	21.5	0.88
4	Тротил, спрессованный из гранул	-74.0	37.0	2.2	18.5	42.3	19.0	4.7	0.94
5	Тринитрофенол	-45.4	31.44	1.31	18.34	48.91	11.4	9.1	1.2
6	Бензотрифуроксан [12]	-38.1	28.6	Нет данных	33.3	38.1	Нет данных	Нет данных	1.5
7	Тринитротриаминоцензол [13]	-55.8	27.9	2.3	32.6	37.2	15.9	13.1	2.08
8	Тетрил — 30 %, гексоген — 70 %	-29.3	20.9	2.4	33.0	43.7	5.78	31.3	3.05
9	2,4,8,10-тетранитро-5Н-бензотриазоло-(2,1-4)-бензотриазоли-6-ум [14]	-74.2	37.1	1.0	28.9	33.0	Нет данных	Нет данных	3.34
10	Тринитробензол [12]	-56.3	33.8	1.4	19.7	45.1	Нет данных	Нет данных	4.8
11	Тетрил — 70 %, тринитрофенол — 30 %	-46.5	29.8	1.6	22.9	45.7	9.90	44.1	5.20
12	Тротил — 40 %, гексоген — 60 %	-42.6	24.6	2.5	30.0	42.9	15.0	40.0	6.0
13	Тротил — 50 %, гексоген — 50 %*	-47.8	26.7	2.4	28.1	42.8	9.1	65.9	6.1
14	Тетрил — 70 %, гексоген — 30 %	-39.4	26.0	2.0	27.7	44.3	12.53	47.2	6.40
15	Тетрил — 70 %, тротил — 30 %	-55.1	31.2	1.9	22.9	44.0	14.1	45.5	6.61
16	Гексанитроазобензол [14]	-49.6	31.86	0.88	24.78	42.48	Нет данных	Нет данных	6.63
17	Тетрил	-47.4	29.3	1.7	24.4	44.6	11.6	61.25	7.36
18	Тетрил — 50 %, тротил — 25 %, гексоген — 25 %	-47.6	27.96	2.07	26.29	43.68	12.8	60.14	7.46
19	Тротил — 60 %, гексоген — 40 %*	-53.0	28.8	2.4	26.1	42.7	12.8	71.0	8.5

Примечание. *Промышленная наработка детонационных наноалмазов.

необходимое количество углерода для получения наноалмазов с технологически приемлемым выходом. Содержание водорода, необходимое и достаточное для получения выхода наноалмазов не менее 5 %, составляет $1.5 \div 3.0$ %. Азот считается инертным элементом для взрывных процессов, однако отчетливо выраженная куполообразная зависимость выхода наноалмазов от массового содержания азота в молекуле ВВ ($23 \div 31$ %) опровергает такое утверждение. Количество кислорода в молекуле ВВ, необходимое для обеспечения нужного количества энергии процесса взрыва, но недостаточное для полного окисления углерода до газообразных продуктов, составляет $42 \div 46$ %.

Таким образом, для достижения технологически приемлемого выхода наноалмазов необходимо, чтобы одновременно были соблюдены следующие условия: массовое содержание водорода в молекуле ВВ $1.5 \div 3.0$ %, углерода — $23 \div 34$ %, азота — $23 \div 31$ % и кислорода — $42 \div 46$ %.

Для упрощения процесса оценки влияния содержания (x) каждого из четырех компонентов на выход наноалмазов (y) была проведена аппроксимация зависимостей, представленных на рис. 1, аналитическими функциями. Для кривых, соответствующих влиянию содержания N и C, удобными функциями оказались параболы, функция вида $y = ax^2 + bx + c$. При построении соответствующих функций предполагалось, что у изображенных на рис. 1 кривых и у аппроксимационных парабол совпадают вершины. То есть значения вершин соответствуют максимальному выходу детонационных наноалмазов 8.55 % и во всех случаях (H, N и C) одинаковы. Кроме того, предполагалось, что у всех этих кривых совпадают точки пересечения каждой кривой с осью абсцисс.

В результате аппроксимации получено следующее.

1. Линия, соответствующая азоту.

Линия аппроксимируется параболой, соответствующей выходу наноалмазов (%) $y(N) = -0.18(x_N)^2 + 9.5x_N - 110$. При массовом содержании азота от $x_{N1} = 18$ % до $x_N = 25$ % выход наноалмазов растет от нуля до максимального значения $y_{max}(N) = 8.55$ %, а затем уменьшается от $y_{max}(N) = 8.55$ % до нуля при $x_{N2} = 35.0$ %. Рост и уменьшение происходят симметрично, что подтверждает правильность выбора аппроксимационной кривой.

2. Линия, соответствующая углероду.

Линия аппроксимируется параболой, соответствующей выходу наноалмаза (%) $y(C) = -0.10(x_C)^2 + 5.4x_C - 64$. При массовом содержании углерода от $x_{C1} = 18$ % до $x_{Cmax} = 27$ % выход наноалмаза растет от нуля до максимального значения $y_{max}(C) = 8.55$ %, а затем уменьшается от $y_{max}(C) = 8.55$ % до нуля при $x_{C2} = 35.4$ %. По аппроксимационной параболе рост и уменьшение происходят симметрично. При этом рост идет быстрее, а уменьшение — медленнее, чем по приведенной на рис. 1 кривой — аппроксимационной линии, т. е. рост и уменьшение происходят несимметрично.

Для функций, отражающих влияние на выход наноалмаза содержаний водорода и кислорода, расстояние между корнями аппроксимационных линий оказалось меньше ошибки измерений.

3. Линия, соответствующая водороду.

Линия аппроксимируется функцией $x_H = 1.3 \pm 0.1$ % при $0 < y(H) < y_{max}(H) = 8.55$ % — максимальное значение выхода наноалмаза. Графически такая функция соответствует отрезку вертикальной прямой между осью абсцисс $y(H) = 0$ и значением $y_{max}(H) = 8.55$ %.

4. Линия, соответствующая кислороду.

Линия аппроксимируется функцией $x_O = 42.7 \pm 0.1$ % при y_O от $y_{min}(O) = 5$ % до $y_{max}(O) = 8.55$ %. Графически это соответствует отрезку вертикальной прямой 5 ± 8.55 %.

Оптимальное содержание наноалмазов в алмазной шихте — от 45 до 71 % — достигается при наличии в молекулах ВВ от 26 до 31 % углерода (рис. 2).

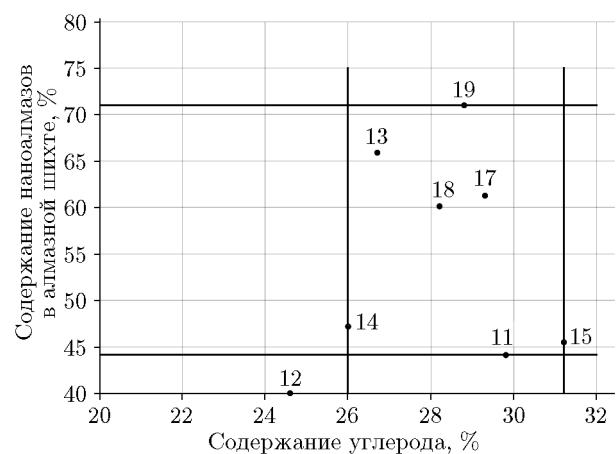


Рис. 2. Зависимость содержания детонационных наноалмазов в алмазной шихте от содержания углерода в молекулах ВВ

ВЫВОДЫ

Установлены оптимальные диапазоны содержания в молекулах взрывчатого вещества углерода ($23 \div 34\%$), водорода ($1.5 \div 3.0\%$), азота ($23 \div 31\%$) и кислорода ($42 \div 46\%$), что в совокупности с высокой вероятностью может обеспечить выход наноалмазов более 5 %.

Приведены простые зависимости, позволяющие давать прогнозные оценки выхода детонационных наноалмазов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-19112).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Даниленко В. В.** Взрыв: физика, техника, технология. — М.: Энергоатомиздат, 2010.
2. **Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения /** под ред. А. Я. Вуля и О. А. Шендеровой. — СПб.: Изд-во ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 2016.
3. Panich A. M., Shames A. I., Mogilyansky D., Goren S. D., Dolmatov V. Yu. Detonation nanodiamonds fabricated from tetralyl: Synthesis, NMR, EPR and XRD study // Diamond Relat. Mater. — 2020. — V. 108. — 107918. — DOI: 10.1016/j.diamond.2020.107918.
4. Долматов В. Ю., Озерин А. Н., Кулакова И. И., Бочечка А. А., Лапчук Н. М., Мюллюмаки В., Веханен А. Новые аспекты теории и практики синтеза, исследования свойств и применения детонационных наноалмазов // Успехи химии. — 2020. — Т. 89, № 12. — С. 1428–1462. — DOI: 10.1070/RCR4924. — EDN: AMRKNO.
5. Dolmatov V. Yu., Shames A. I., Ōsawa E., Vehanen A., Myllymäki V., Dorokhov A. O., Marchukov V. A., Kozlov A. S., Naryzhny S. Yu., Smirnova A. Z. Detonation nanodiamonds: from synthesis theory to application practice // J. Adv. Mater. Technol. — 2021. — V. 6, N 1. — P. 54–80. — DOI: 10.17277/jamt.2021.01.pp.054-080.
6. Lebedev O. V., Bogdanova O. I., Goncharuk G. P., Ozerin A. N. Tribological and percolation properties of polypropylene/nanodiamond soot composites // Polym. Polym. Compos. — 2020. — V. 28, N 6. — P. 369–377. — DOI: 10.1177/0967391119879280.
7. Шепелевский А. А., Есина А. В., Возняковский А. П., Фадин Ю. А. О механизме смазочного действия присадок на наноалмазов детонационного синтеза в смазочных композициях // Журн. техн. физики. — 2017. — Т. 87, № 9. — С. 1354–1361. — DOI: 10.21883/JTF.2017.09.44909.2139. — EDN: ZFTLVX.
8. Dolmatov V. Yu., Dorokhov A. O., Kozlov A. S., Marchukov V. A., Myllymäki V., Vehanen A. Possibility of predictive estimation of the yield of DNDs from individual explosives // J. Superhard Mater. — 2021. — V. 43, N 2. — P. 93–99. — DOI: 10.3103/S1063457621020052.
9. Satonkina N. P., Ershov A. P., Kashkarov A. O., Rubtsov I. A. Elongated conductive structures in detonation soot of high explosives // RSC Adv. — 2020. — V. 10, N 30. — P. 17620–17626. — DOI: 10.1039/d0ra01393e.
10. Dolmatov V. Yu. On the possibility of obtaining nitrogen-free detonation nanodiamonds: Effect of covalently bound nitrogen in explosive molecules on the yield of nanodiamonds // J. Superhard Mater. — 2020. — V. 42, N 4. — P. 223–228. — DOI: 10.3103/S1063457620040036.
11. 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. — V. 40, N 4. — P. 290–294. — DOI: 10.3103/S1063457618040093.
12. Dolmatov V. Yu., Burkat G. K., Safronova I. V., Vehanen A., Myllymäki V., Marchukov V. A., Almazova N. S., Litovka Yu. V., Dyakov I. A. The study of obtaining composite nickel electroplatings with detonation nanodiamonds and diamond charge // J. Adv. Mater. Technol. — 2020. — N 4 (20). — P. 3–11. — DOI: 10.17277/amt.2020.04.pp.003-011.
13. Петров Е. А., Барабошкин К. С., Бычин Н. В., Ларионов Б. В., Байрамян И. В. Исследование ТАТБ для детонационного синтеза наноалмазов // Ультрадисперсные порошки,nanoструктуры, материалы: получение, свойства, применение / IV Ставоровские чтения: сб. тр. всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием. — Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. — С. 14–15.
14. Dolmatov V. Yu. Principles of current industrial production technology of detonation nanodiamonds (ND) with a new elemental composition and application thereof // Abstr. of Joint Int. Conf. «Nanocarbon & Nanodiamond 2006», 11–15 Sept. 2006, St. Petersburg, Russia, Ioffe Phys.-Techn. Inst. RAS. — St. Petersburg, 2006. — P. 10.