

*Светлой памяти Учителей – профессорам Ленинградского
Технологического института им. Ленсовета:
Селиванову Владимиру Филипповичу,
Певзнеру Марку Соломоновичу,
Гидасову Борису Вениаминовичу посвящается*

Закономерности детонационного синтеза наноалмазов

В.Ю. Долматов*, И.А. Макаров, А.С. Дубовицкий, К.В. Лотникова

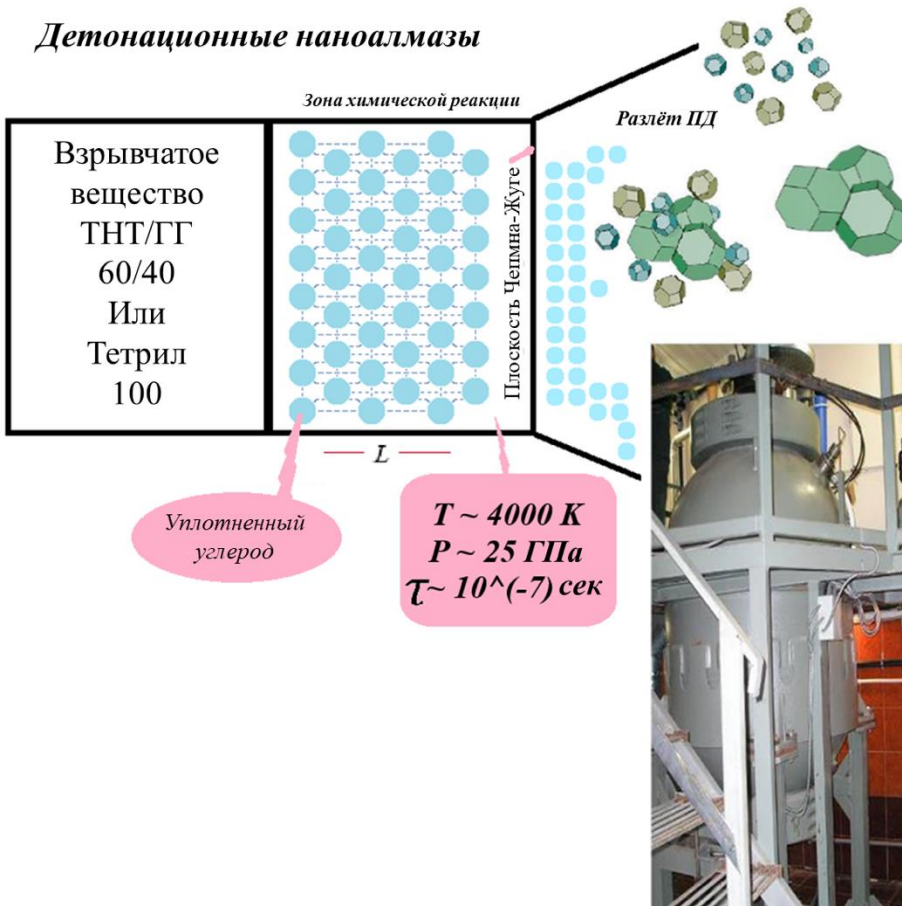
*Федеральное государственное унитарное предприятие «Специальное конструкторско-
технологическое бюро «Технолог», г. Санкт-Петербург, Советский пр., д. 33-а, Россия*

*e-mail: dolmatov@sktb-technolog.ru

- ❖ **Детонационные наноалмазы (ДНА)** – это продукт взрывного разложения углеродсодержащих ВВ с отрицательным кислородным балансом, образованный из части высвободившегося углерода в виде наноалмазов (3-10 нм) в результате химических и физических процессов за фронтом детонационной волны
- ❖ ДНА сочетают в себе: наноразмерность, химическую стойкость алмазного ядра и активность периферической оболочки
- ❖ Первичный последетонационный продукт – **алмазосодержащая шихта (АШ)** содержит: ДНА, неалмазный углерод и техногенные загрязнения – металлы и их производные

Эпюра давления в детонационной волне

Детонационные наноалмазы



- ❖ Теория процесса детонационного синтеза все еще носит дискуссионный характер;
- ❖ Детонационная волна представляет собой единый комплекс ударной волны, во фронте которой начинается разложение ВВ, зоны химической реакции, которая следует за ударной волной и заканчивается в плоскости Чепмена-Жуге, и, наконец, тейлоровской волновой разгрузки. Максимальное давление и температура достигается в ЗХР;

$P \sim 20\text{-}30 \text{ ГПа}, T \sim 3000 - 4000 \text{ K}$

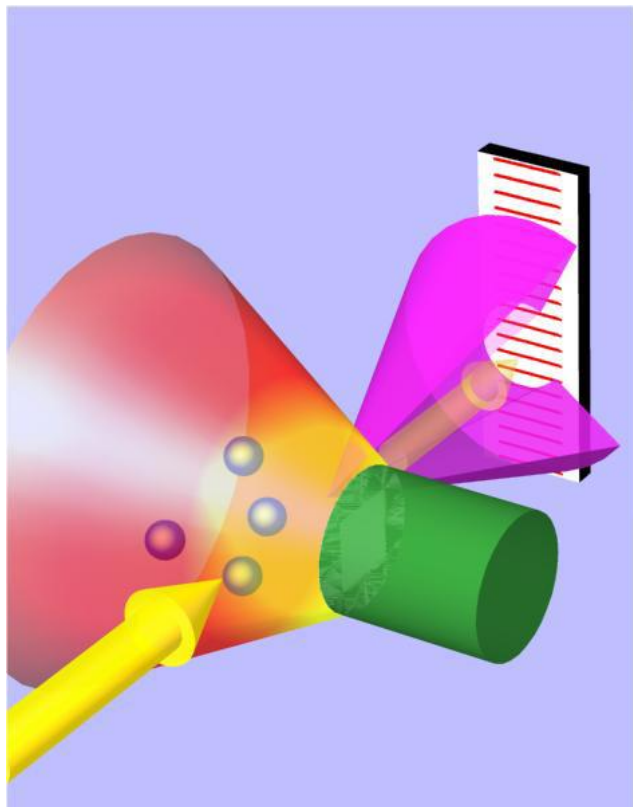
D - скорость детонации,

l - длина шашки ВВ,

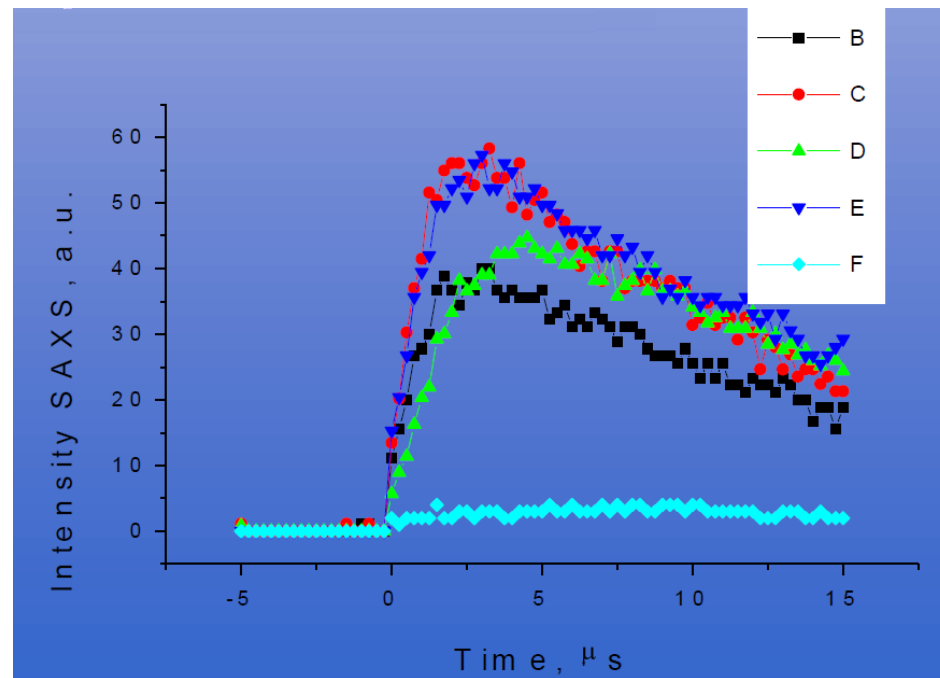
a - ширина ЗХР (0,4-1,4 мм);

τ - оптимальное время существования ЗХР (0,1-0,3 мкс);

Детонационный синтез углеродных структур

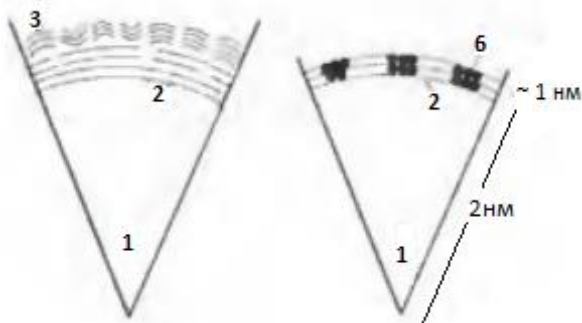
$$C_aH_bN_cO_d$$


Желтая стрелка – падающий пучок СИ, фиолетовый конус – рентгеновское рассеяние на углеродных наночастицах

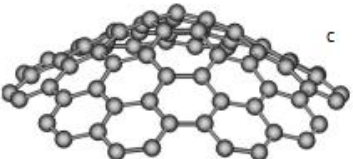
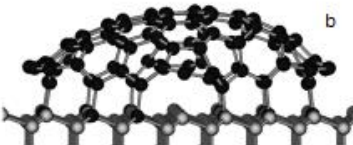
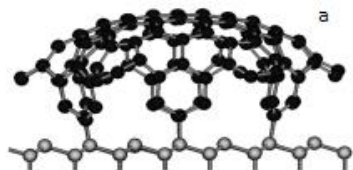


Методика малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет в динамике определять параметры формирующихся частиц: В – ТГ 70/30, С – ТГ 50/50, D – ТНТ, Е – ТГ60/40, F – гексоген

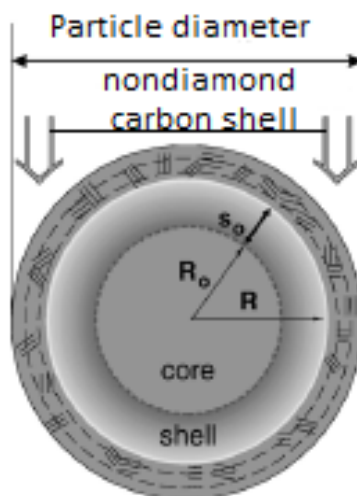
Модель частицы ДНА: «Ядро-оболочка»



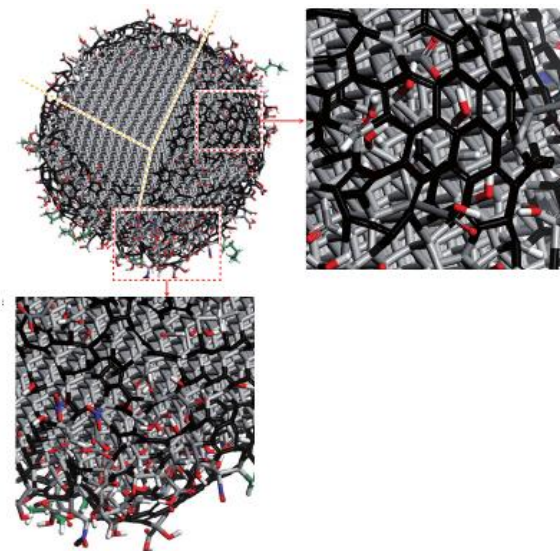
Ядро наноалмаза –
лукоподобная углеродная
оболочка - нанографит



**Фуллереноподобная
оболочка**

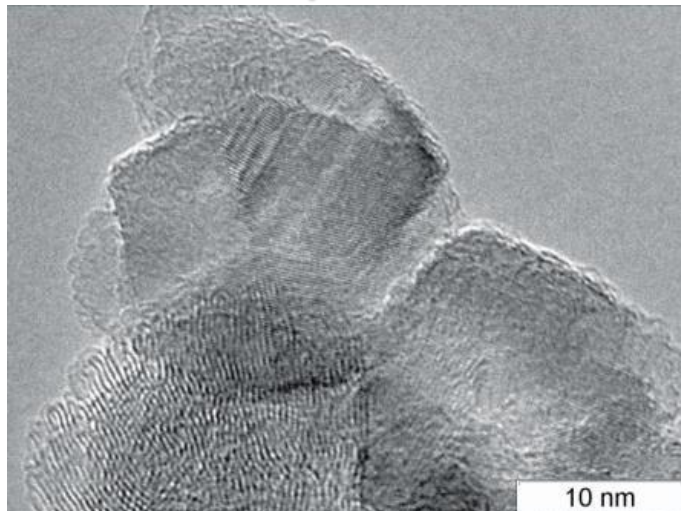


Ядро-оболочка искаженной
решетки алмаза-неалмазная
углеродная оболочка

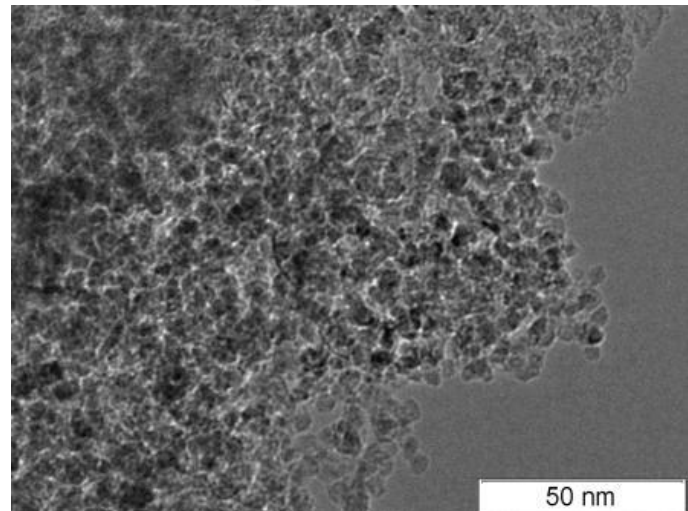


**Ядро наноалмаза
- Оболочка:**
нанографита, цепочка
Панди,
функциональные
группы

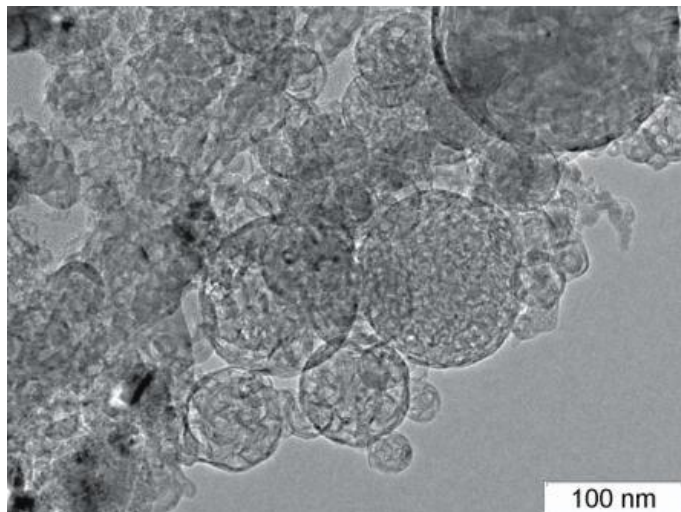
ТЕМ-изображения ДНА, полученных из различных взрывчатых веществ



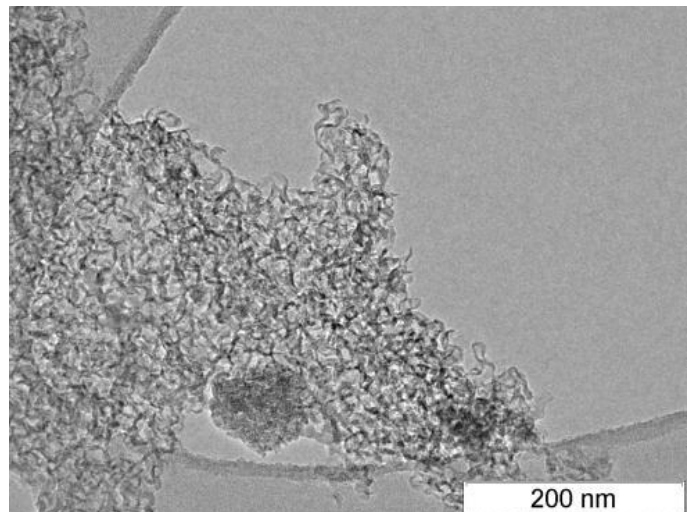
ТНТ



ТНТ + гексоген (50/50)



БТФ



ТАТБ

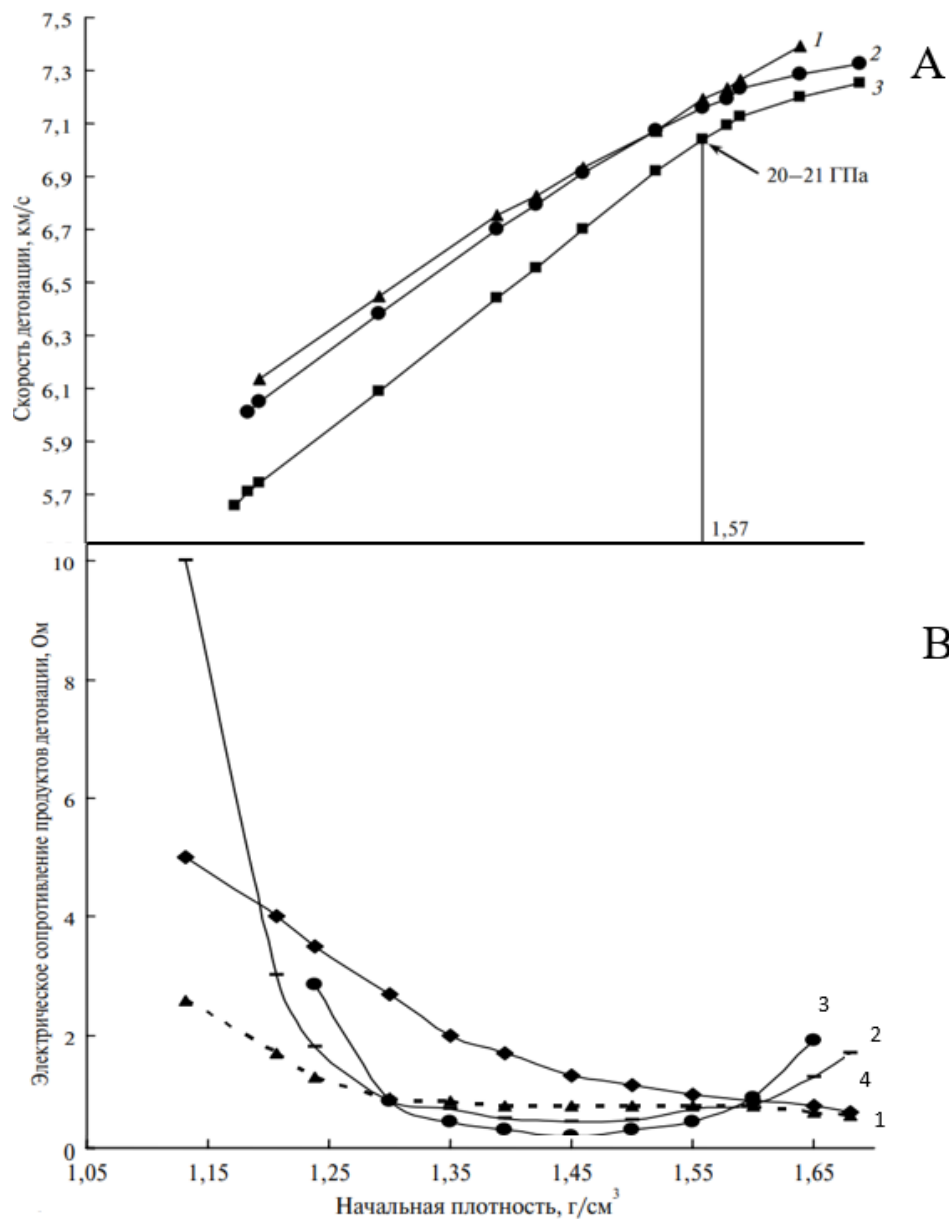
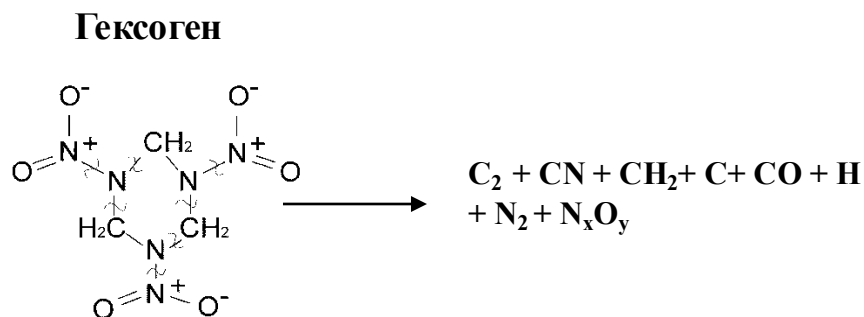
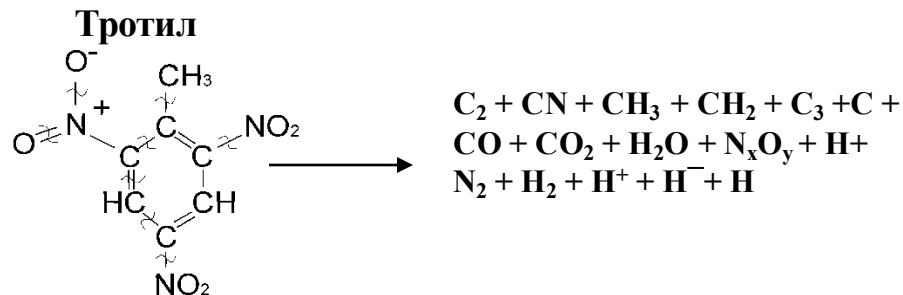


Рис. 1. Зависимости скорости детонации D (рис. А) и электрического сопротивления продуктов детонации (рис. В) от начальной плотности заряда ρ_0 : 1 – ТГ 50/50; 2 – тетрил; 3 – пикриновая кислота, 4 – гексоген

Разложение молекул ВВ на радикалы и первичные соединения

Водородсодержащие ВВ



Безводородные ВВ

Бензотрифуроксан

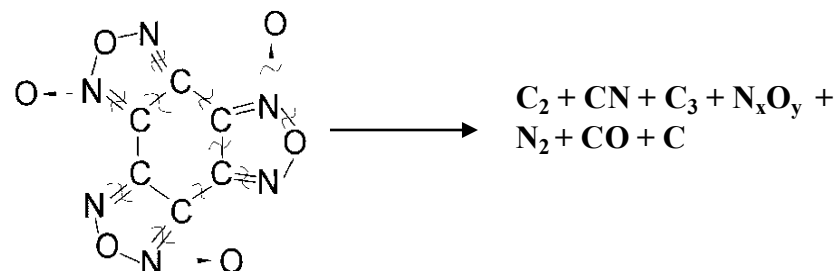


Рис. 2. Предполагаемый распад молекул ВВ в зоне химической реакции при подрыве смеси тротил-гексоген. ДНА образуется из ~95% масс. углерода тротила и ~5% масс. углерода гексогена. (Метод с изотопами ^{13}C и ^{14}C .)

Общими радикалами для столь непохожих ВВ являются, в первую очередь, радикалы C_2 , C-N и малое количество C .

Первичным строительный «блоком» для ДНА, скорее всего, является радикал C_2 , а азот входит в частицу ДНА благодаря радикалу C-N .

Предложено определить удельную мощность ВВ как отношение теплоты взрыва к единице массы (кг) и единице времени (микросекунда), т.е. $W = \frac{Q}{m \cdot \tau}$, где W – удельная мощность ВВ, кДж/кгс*мкс; Q – теплота взрыва, кДж/кгс, m – масса ВВ, кг; τ – время выделения энергии от фронта детонационной волны до плоскости Чепмена-Жуге, мкс.

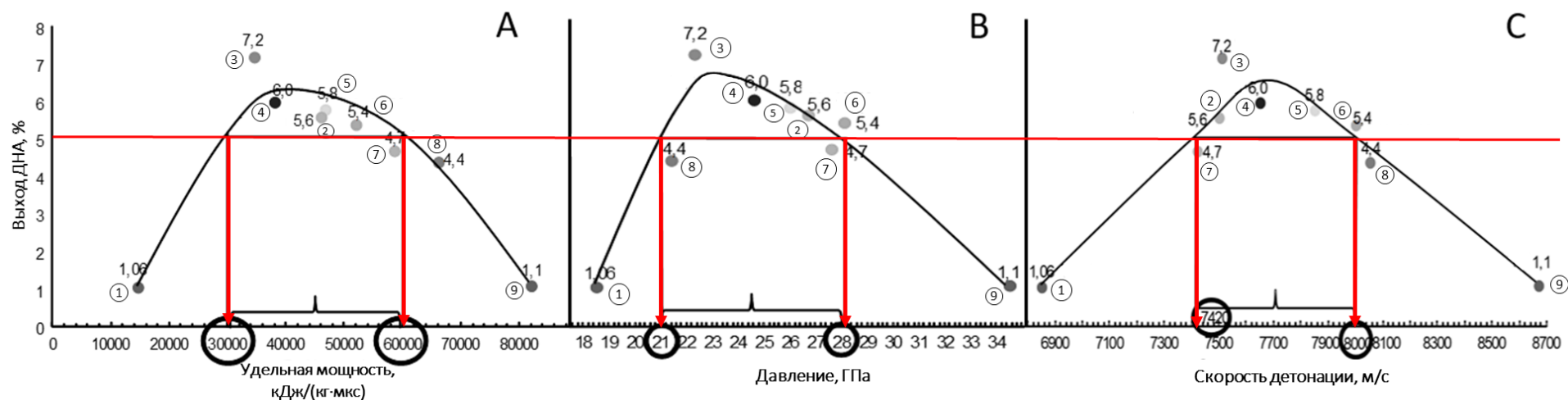


Рис. 3. Зависимости выхода ДНА от удельной мощности ВВ (А), давления в плоскости Чепмена-Жуге (В) и скорости детонации ВВ (С).

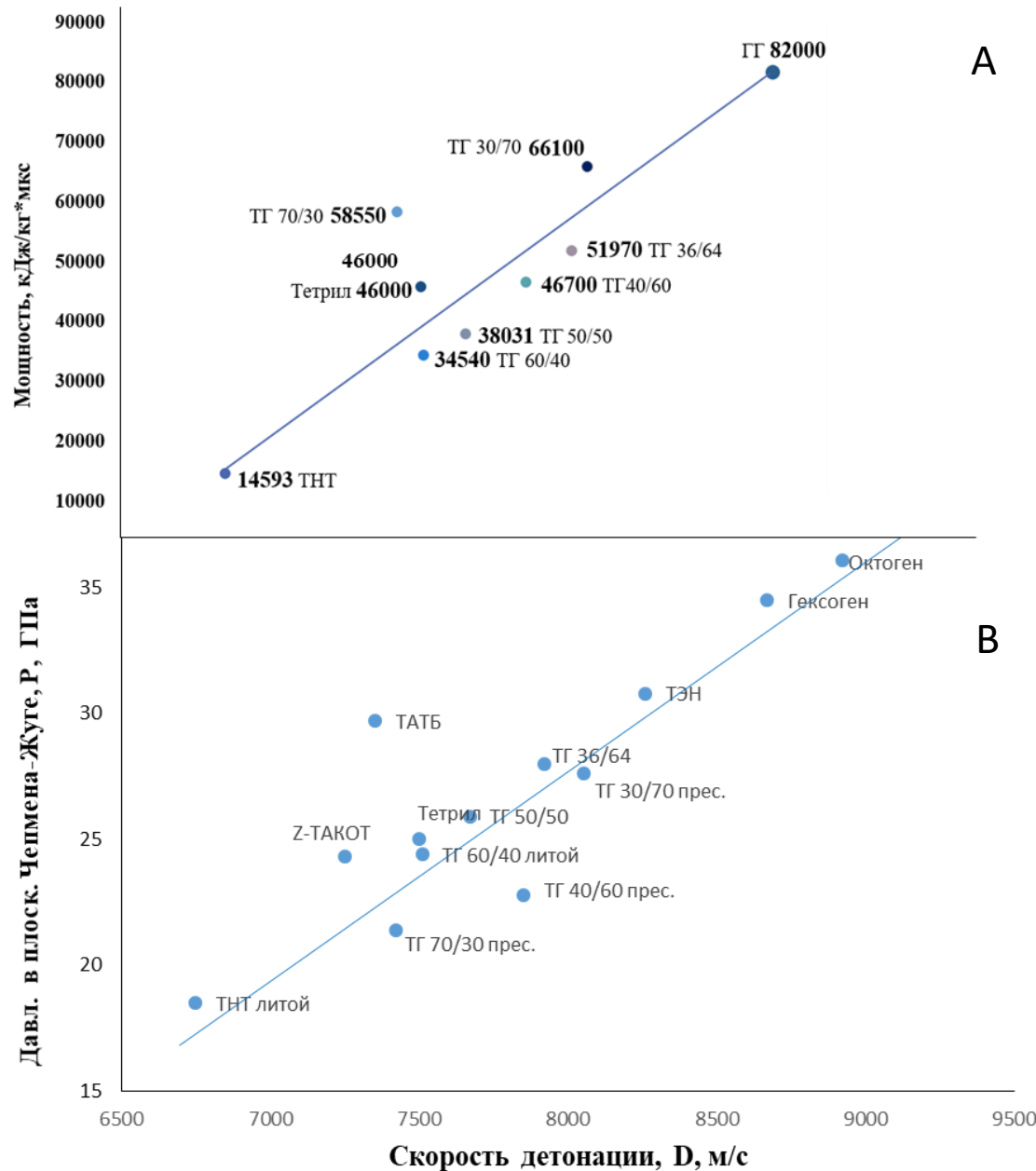


Рис. 4. Зависимость скорости детонации ВВ (D , м/с) от мощности ВВ (А) и давления в плоскости Чепмена-Жуге (P , ГПа) (В) ($P = 0,0075D - 32,5$ (3))

(А) V.Yu. Dolmatov, V. Myllymäki, A. Vehanen, A.O. Dorokhov, M.N. Kiselev. ISSN 1063-4576, Journal of Superhard Materials, 2019, Vol. 41, №. 5, P. 355

(В) Dolmatov V.Yu., Eidelman E.D, Blinova M.A. Journal of Advanced Materials and Technologies. 2024;9(4):244. DOI: <https://doi.org/10.17277/jamt.2024.04.pp.244-256>

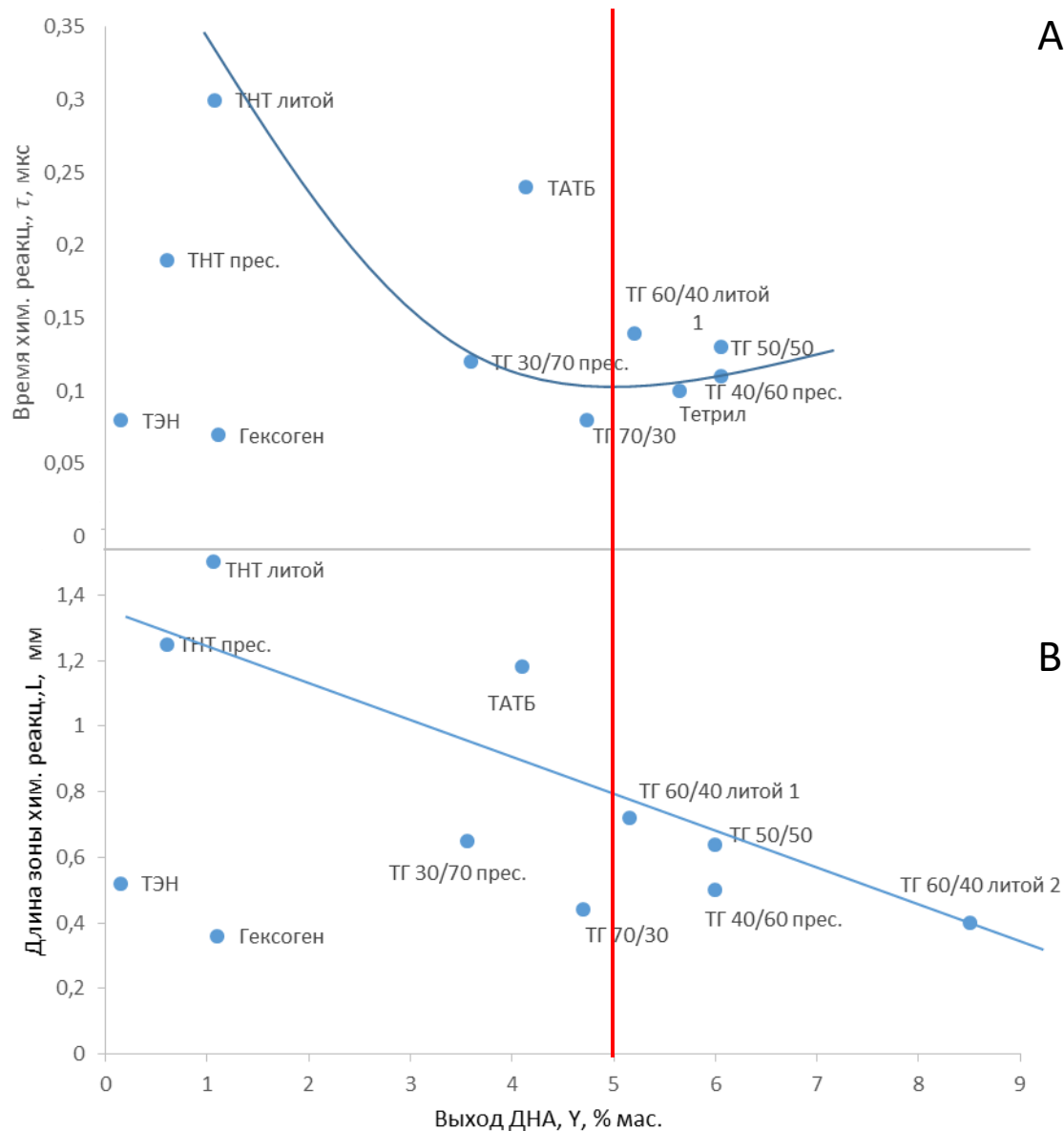


Рис. 5. Зависимость выхода ДНА (Y, % масс.) от времени химической реакции (τ, мкс) (A) ($Y = 1,97 (\tau - 0,15)^{0,5} + 4,25$ (1)), и длины зоны химической реакции (L, мм) (B) ($Y = -7,7L + 11$ (2))

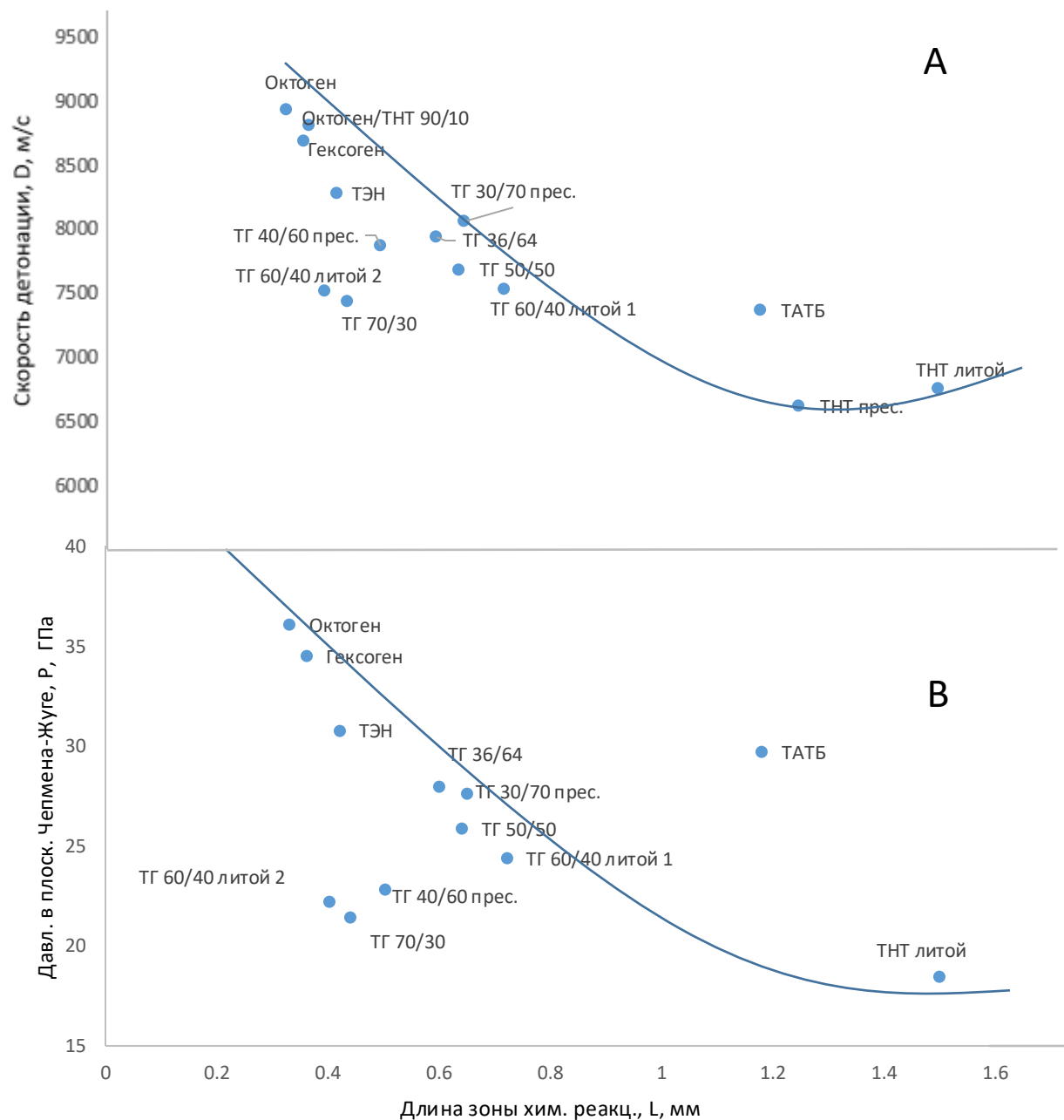


Рис. 6. Зависимость длины зоны химической реакции (L, мм) от скорости детонации (D, м/с) (А) ($D = 1000 L^2 - 2500L + 9400$ (4)) и от давления в плоскости Чепмена-Жуге (P, ГПа) (В) ($L = -5,84 + 770/(P + 93,8)$ (5))

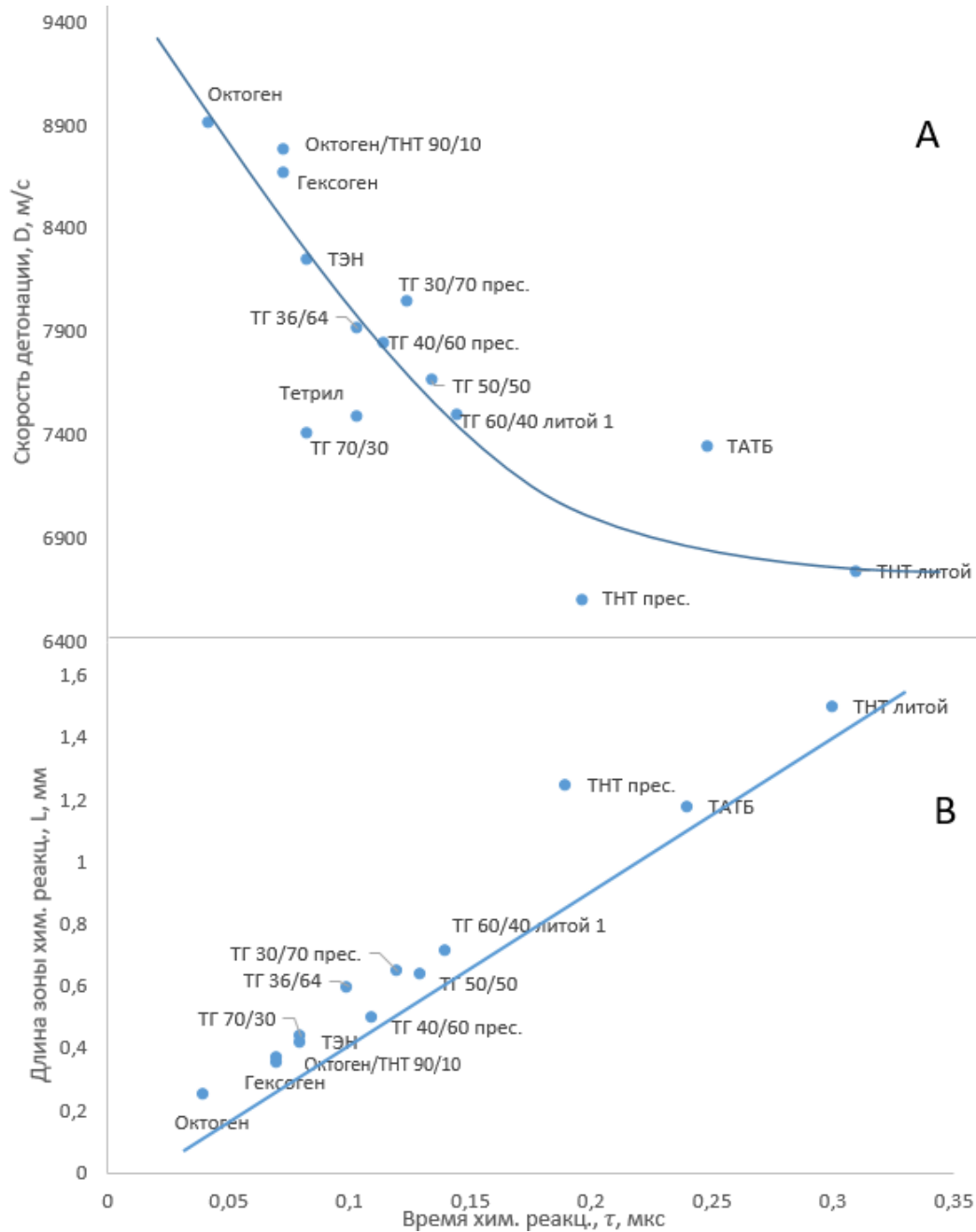


Рис. 7. Зависимость времени химической реакции (τ , мкс) от скорости детонации (D , м/с) (А) ($\tau = 0,075 + 84/(D - 5600)$ (6) и от длины зоны химической реакции (L , мм) (В) ($\tau = 0,2L$) (7)

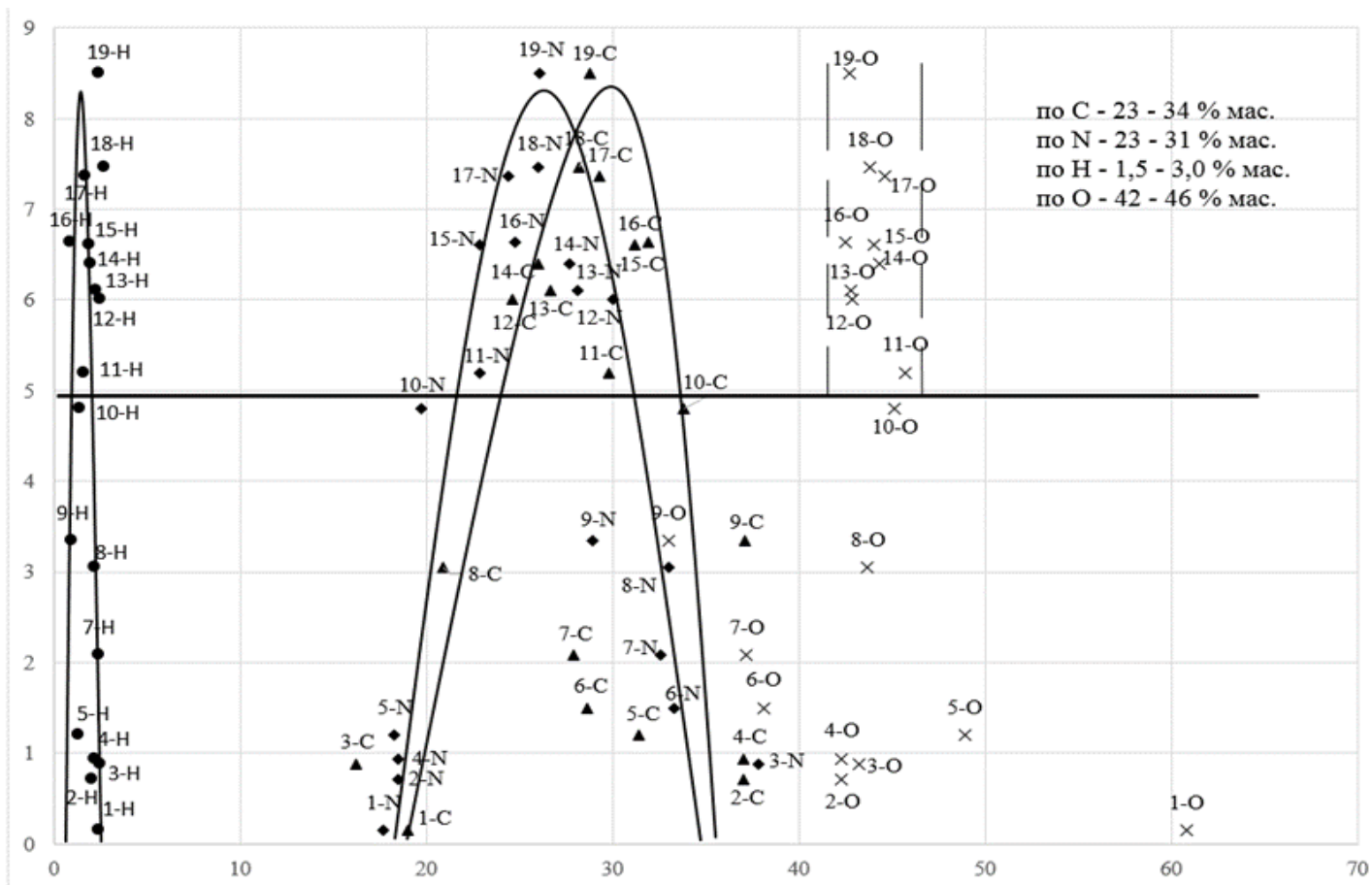


Рис. 8. Зависимость выхода ДНА от содержания элементов в молекулах взрывчатых веществ.

Таблица 1. Зависимости выхода ДНА (Y, % мас.) от детонационных характеристик ВВ и взаимосвязь между последними (погрешность: ±15%)

№ п/п	Зависимость	Уравнение	Расшифровка величин в уравнении
1	Выход ДНА от времени химической реакции	$Y = 1,97 (\tau - 0,15)^{0,5} + 4,25$ (Уравнение 1)	τ -время химической реакции, мкс
2	Выход ДНА от длины зоны химической реакции (ЗХР)	$Y = -7,7L + 11$ (Уравнение 2)	L- длина зоны химической реакции, мм
3	Давление в плоскости Ч.-Ж. от скорости детонации ВВ	$P = 0,0075D - 32,5$ (Уравнение 3)	P-давление в пл-ти Ч.-Ж., ГПа; D-скорость детонации, м/с
4	Скорость детонации от длины зоны химической реакции	$D = 1000 L^2 - 2500L + 9400$ (Уравнение 4)	
5	Длина зоны химической реакции от давления в плоскости Ч.-Ж.	$L = -5,84 + 770/(P + 93,8)$ (Уравнение 5)	
6	Время химической реакции от скорости детонации	$\tau = 0,075 + 84/(D - 5600)$ (Уравнение 6)	
7	Время химической реакции от длины зоны химической реакции	$\tau = 0,2L$ (Уравнение 7)	
8	Длина зоны химической реакции от времени химической реакции	$L = 5\tau$ (Уравнение 8)	
9	Давление в плоскости Ч.-Ж. от длины зоны химической реакции	$P = -93,8 + 770(L + 5,84)$ (Уравнение 9)	

Таблица 2. Параметры взрыва и выхода ДНА для полинитроароматических соединений.
В скобках указаны номера формул, по которым был определен параметр.

№	ВВ	Удельн. Плотн. заряда (ρ), г/см ³	Теплота взрыва (Q), кДж/кг	Удельная мощность (W), кДж/ (кг·мкс)	Скорость детонации (D), м/с (известная величина)	Давл. в плоск. Чепмена- Жуге, (P) ГПа	Время хим. реакц., (τ) мкс	Длина зоны хим. реакц., (L) мм	Выход ДНА, (Y) % мас.	КБ, %
1	Тринитроанилин	1,762	4148	37709	8100 ($\rho=1,75$)	28,3 (3)	0,11 (6)	0,47 (5)	7,4 (2)	-56,16
2	Гексанитродифенил	1,61			7100 ($\rho=1,6$)	20,8 (3)	0,13 (6)	0,88 (5)	4,2 (2)	-52,8
3	Гексил	1,653	4220	32462	7145 ($\rho=1,6$)	21,1 (3)	0,13 (6)	0,86 (5)	4,4 (2)	-52,8
4	1,3-диамино-2,4,6- тринитробензол	1,8	4278	35650	7450 ($\rho=1,79$)	23,4 (3)	0,12 (6)	0,73 (5)	5,4 (2)	-56,0
5	Тетранитроанилин	1,867	4261	35508	7630 ($\rho=1,6$)	24,7 (3)	0,12 (6)	0,66 (5)	5,9 (2)	-32,2
6	Тетранитробензол	1,82			8000 ($\rho=1,82$)	27,5 (1)	0,11 (6)	0,51 (5)	7,1 (2)	-31,0
7	Тринитроанизол	1,61			7640 ($\rho=1,6$)	24,8 (3)	0,12 (6)	0,65 (5)	6,6 (2)	-62,6
8	Тринитробензол	1,688	4600	38333	7300 ($\rho=1,65$)	22,3 (3)	0,12 (6)	0,79 (5)	4,9 (2)	-56,3

В скобках указаны номера формул, по которым был определен параметр.

$$Y = -7,7L + 11 \text{ (2)} \quad P = 0,0075D - 32,5 \text{ (3)} \quad L = -5,84 + 770/(P + 93,8) \text{ (5)} \quad \tau = 0,075 + 84/(D - 5600) \text{ (6)}$$

Таблица 3. Зависимость теплоты сгорания взрывных веществ от их кислородного баланса.

№ п/п	Вещество	Агрегатное состояние вещества при нормальных условиях	Брутто- формула и молекулярная масса	Теплота взрыва, кДж·кг ⁻¹ (плотность заряда, г·см ⁻³)	Расчетная ТС (ф-ла Д.И. Менделеева), Q _н , кДж·кг ⁻¹	Кислородный баланс (КБ), %	Расчетная ТС по данной работе, кДж·кг ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Гексоген (цилотриметилентринитрамин)	Твердое	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆ , 222	5401 (1.5)	3575	-21.6	2996
2	о-динитробензол	Твердое	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄ , 168	3643(1.5)	12835	-95.2	13204
3	1,5-динитронафталин	Твердое	C ₁₀ H ₆ N ₂ O ₄ , 218	2985 (1.5)	18295	-139.4	19335
4	Тетрил (2,4,6-тринитро-N-метил-N- нитроанилин)	Твердое	C ₇ H ₅ N ₅ O ₈ , 287	4554 (1.6)	6864	-47.4	6574
5	ТАТБ (1,3,5-триамины, 2,4,6- тринитробензол)	Твердое	C ₆ H ₆ N ₆ O ₆ , 258	3973 (1.854)	7813	-55.8	7740
6	2,4,6-тринитроанилин	Твердое	C ₆ H ₄ N ₄ O ₆ , 228	4266 (1.72)	7931	-56.1	7781
7	1,3,5-тринитробензол	Твердое	C ₆ H ₃ N ₃ O ₆ , 213	4606 (1.66)	6568	-58.3	7809
8	2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота)	Твердое	C ₆ H ₃ N ₃ O ₇ , 229	4103	6694	-45.4	6297

Таким образом, исходя из брутто-формулы ВВ можно с удовлетворительной точностью определить Q_н, далее – Q_{взр.} (кратно уменьшив Q_н):

Q_н=0,1387 * КБ, где КБ – кислородный баланс вещества

На рисунке 9 изображена зависимость максимального значения электропроводности от массовой доли углерода в молекуле ВВ, ярко прослеживается рост электропроводности с увеличением содержания углерода.

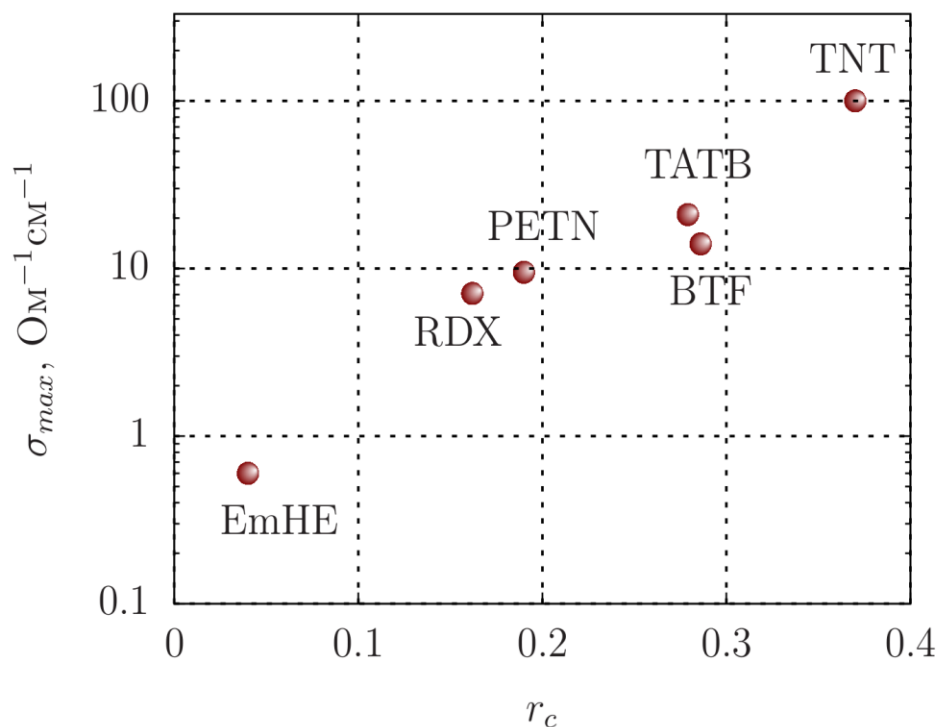


Рис. 9. Зависимость электропроводности (max) от доли углерода в молекулах взрывчатых веществ.
(TNT – тротил, TATB – тринитротриаминобензол, PETN – пентозэритритпентонитрат, BTF – бензотрифуроксан, RDX – гексоген и EmHE – эмульсионное взрывчатое вещество.

Основные параметры детонационного синтеза наноалмазов

Условия:

- ❖ Температура – до **4000 К**, давление – до **30 ГПа**;
- ❖ На 1 кг взрывчатого вещества (ВВ) необходимо **~1-4 м³** объема камеры;
- ❖ Оптимальный объем камеры – от **2 до 10 м³**

Выход и качество ДНА зависит от следующих факторов:

- ❖ состава заряда ВВ и его удельной мощности;
- ❖ кислородного баланса (КБ);
- ❖ плотности заряда;
- ❖ формы заряда;
- ❖ состава и теплоёмкости газовой среды во взрывной камере;
- ❖ соотношения массы заряда и объёма камеры;
- ❖ бронировки (оболочки) заряда
- ❖ модификации заряда ВВ;
- ❖ конструкции и материала стенок ВК;
- ❖ место инициирования заряда

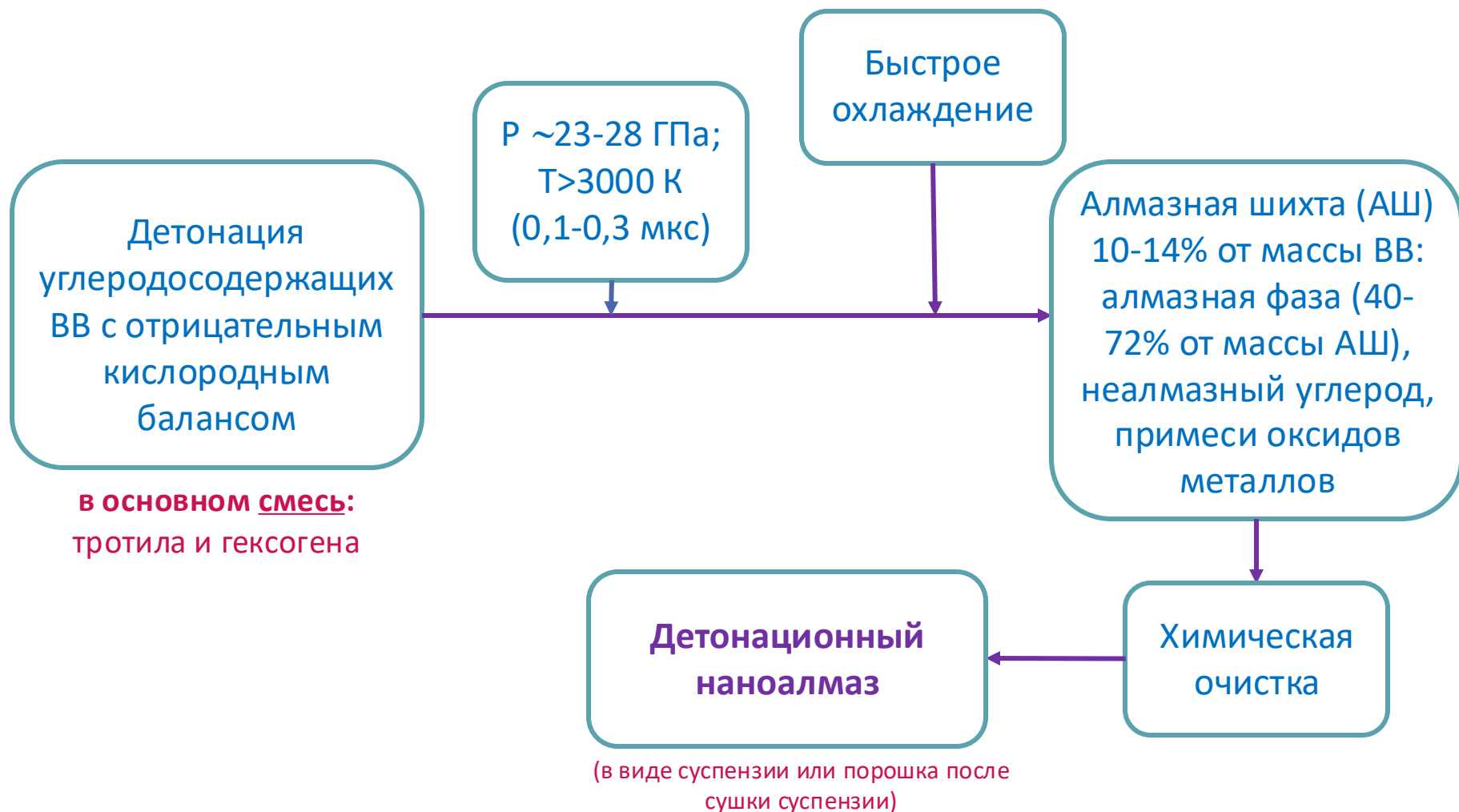


Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. – Санкт-Петербург, изд. НПО «Профессионал». – 2011. – 536 с.

Фотографии стадии детонационного синтеза



Получение детонационного наноалмаза



- ❖ НАНОАЛМАЗ является наиболее устойчивым соединением углерода при размерах частиц не более 4-5 нм

На рис. 10 показана блок-схема основных направлений развития работ по ДНА

I уровень работ (обязательный)

«Создание опытного (опытно-промышленного) производства ДНА мощностью до 1т/год (5 млн карат/год)»

1.1 Производство стандартных ДНА

1.2 Производство допированных (легированных) ДНА

1.3 Производство модифицированных ДНА

1.4 Производство суспензий 4 нм ДНА

II уровень работ

«Разработка новых технологий или масштабирование разработанных «лабораторных» технологий до промышленного уровня»

2.1 Полировальные композиции для финишной или суперфинишной обработки поверхностей (алмазных, кремниевых, сапфировых и т.п.

2.2 Гальваника (электрохимическое нанесение металл-алмазных покрытий)

2.3 Полимерные композиции, пленки и покрытия

2.4 Лакокрасочные и органосиликатные защитные покрытия

2.5 Получение «крупных» кристаллов алмаза из ДНА (высокие P, T – условия)

2.6 Масла и смазки

2.7 Аэрозольные огнегасящие составы и дымообразующие шашки

2.8 Агротехнологии

2.9 Термопасты для компьютеров

III уровень работ

«Разработка принципиально новых технологий, составов и приборов»

3.1 Медицина

3.2 Косметика с ДНА и благородными металлами

3.3 «Мгновенные» квантовые компьютеры на основе NV-центров

3.4 Порошковая металлургия

3.5 Контейнеры для медленных нейтронов

3.6 Получение допированных CVD-алмазных пленок

3.7 Адсорбенты на основе ДНА для радиоактивных изотопов

3.8 Высокотемпературные сверхпроводники

Рис. 10. Блок-схема по направлению «Детонационные наноалмазы».

Заключение

1. Определены критерии выбора условий взрыва: масса ВВ и давление инертного газа; геометрические размеры заряда. минимизация степени перехода ДНА в неалмазный углерод.
2. Указано на вероятность существования в ЗХР фрактальной углеродной сетки, при этом в ее «узлах» углеродный конденсат успевает сформировать плазмоподобное трехмерное упорядоченное ядро, и на вероятность получения первичной частицы для образования ДНА в виде радикалоподобного димера C_2 .
3. Прекращение роста частиц ДНА обусловлено:
 - накопления дефектов структуры по мере роста частицы и прекращения перехода sp^2 -гибридизированного углерода в sp^3 -гибридизированный «алмазный» углерод;
 - истощения углеродных радикалов вследствие их рекомбинации.
4. Методом МУРР доказано, что образование конденсированной фазы углерода начинается сразу за фронтом детонационной волны и заканчивается далеко за пределами ЗХР в диапазоне 1/3-3/4 диаметра заряда.
5. Показано, что оптимальный КБ для получения ДНА ≥ 5 % составляет -30÷ -60%, скорость детонации 7300-8000 м/сек.

7. Описана возможность прогнозного определения выхода ДНА (≥ 5 % масс.) на основе элементного состава ВВ.
8. Впервые введено понятие удельной мощности ВВ как отношение теплоты взрыва единицы массы к единице времени. Для получения ДНА с выходом ≥ 5 % мас. ВВ должно обладать мощностью от 30 до 60 кДж/кг·мс, давление в плоскости Ч-Ж в пределах 21-28 ГПа. Зависимость скорости детонации от мощности ВВ близка к прямо пропорциональной.
9. Определена зависимость выхода ДНА от кислородного баланса, скорости детонации, удельной мощности, давления в плоскости Ч-Ж, длины и времени химических реакций в ЗХР. Определены зависимости важнейших характеристик ВВ друг от друга.
10. Определены основные параметры промышленного получения ДНА и необходимость использования бронировки – оболочки заряда из водных растворов уротропина, мочевины или гидразина.

Предпосылками для создания высокорентабельного и конкурентоспособного промышленного производства ДНА с широкой гаммой выпускных форм продукции являются:

- ❖ **наличие надежной сырьевой базы** в виде существующих в России собственных производств ВВ;
- ❖ **наличие апробированной** в опытно-промышленном масштабе во ФГУП «СКТБ» Технолог» **технологии** получения высокочистых и бездефектных ДНА, являющейся на данный момент наиболее передовой;
- ❖ **наличие специалистов в России**, способных реализовать и развивать накопленный научно-технический потенциал;
- ❖ **появление инвестиционных возможностей**, позволяющих сосредоточить финансовые ресурсы на решение долгосрочных задач создания высоко конкурентных промышленных производств.

Спасибо за внимание!