

# Макрокинетика сохранения конденсированного углерода и детонационного наноалмаза в герметичной взрывной камере

© В.А. Мазанов

Российский федеральный ядерный центр–Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,  
607190 Саров, Нижегородская обл., Россия  
E-mail: Mazanov@otd13.vniief.ru

Исследуется влияние теплофизических параметров охлаждающей среды на макрокинетику вторичных физико-химических процессов в полости герметичной камеры после подрыва в ней заряда конденсированного взрывчатого вещества (ВВ). Показано, что выход конденсированного углерода и содержание в нем алмазной фазы определяются главным образом температурой среды, которая устанавливается в полости после взрыва.

Максимальный выход детонационного алмаза, синтезируемого из тротилгексогенного сплава ТГ50/50, равный  $\sim 10\%$  от исходной массы ВВ, достигается при установившейся температуре среды в полости камеры, не превышающей  $T_m = 550 \pm 50$  К. При увеличении этой температуры выход детонационного алмаза уменьшается приблизительно обратно пропорционально температуре, и при  $T_m > 2800$  К алмазная фаза в продуктах взрыва практически не сохраняется.

Конверсия конденсированного углерода кислородсодержащими компонентами продуктов взрыва ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) начинается при температуре среды, превышающей  $1550 \pm 150$  К. Экспериментально зарегистрированное при калориметрических исследованиях уменьшение конечного энерговыделения взрыва конденсированных ВВ с отрицательным кислородным балансом в инертной газовой среде или при их окружении массивными оболочками является следствием этой эндотермической конверсии конденсированного углерода, протекающей с поглощением заметной доли энергии взрыва.

Обнаружение алмазной фазы углерода в продуктах взрыва (ПВ) конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом и создание технологии детонационного синтеза наноалмаза с использованием взрывных камер стимулировали интерес исследователей к физико-химическим процессам, протекающим после детонации в замкнутых полостях взрывных камер [1–7].

## 1. Методика проведения экспериментов

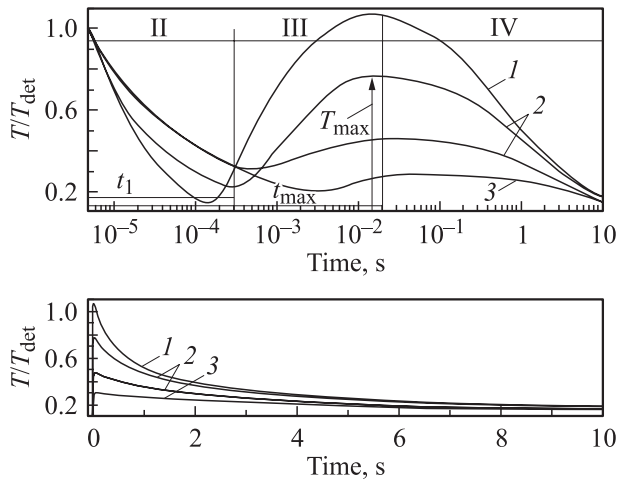
Экспериментальные исследования влияния инертной массы газа и теплофизических процессов на выход конденсированного углерода (КУ) и содержание ультрадисперсного алмаза (УДА) выполнены в сферических взрывных камерах диаметром 0.65–1.2 м (объем полости 0.14–800 м<sup>3</sup>). Заряды из тротилгексогенного сплава ТГ50/50 массой 0.05–140 кг подрывались в вакууме, среде азота, гелия, ПВ, атмосферного воздуха или в водяных оболочках. Масса охлаждающей газовой или водной среды варьировалась от  $10^4$  до 20 масс заряда ВВ. Результаты исследований частично представлены в [3,4,7]. Для определения параметров среды в экспериментах с помощью датчиков давления регистрировалось импульсное и квазистатическое давление. Калориметрические измерения взрыва ВВ проводились с использованием термопар, установленных на взрывной камере.

После каждого опыта алмазосодержащая шихта собиралась из полости камеры, для удаления механических примесей пропускалась через вибросито с размером ячейки  $\sim 0.3$  мм и высушивалась до полного

удаления влаги при температуре  $\sim 80^\circ\text{C}$ . Высушенная шихта взвешивалась для определения конечного выхода КУ ( $\beta_{\text{cc}} = m_{\text{cc}}/m$ ) и химически очищалась кислотным способом по методике [4]. По результатам химической очистки после каждого эксперимента определялись выход УДА (отношение массы УДА к массе ВВ  $\beta_{\text{д}} = m_{\text{д}}/m$ ) и содержание УДА в шихте (отношение массы УДА к массе шихты  $m_{\text{д}}/m_{\text{cc}}$ ).

## 2. Особенности взрыва заряда ВВ в замкнутой камере

Анализ движения ударной волны (УВ) после детонации заряда ВВ и профиля давления на стенке камеры позволяет условно разделить процесс взрыва заряда ВВ в камере на четыре качественно различные стадии [6–8] (см. также рис. 1): стадия I — детонация заряда ВВ; стадия II — разлет ПВ в невозмущенную газовую среду; стадия III — циркуляции УВ и турбулентное перемешивание ПВ со средой в полости; стадия IV — установление квазистатического состояния и радиационно-конвективное охлаждение смеси ПВ–газ. Длительность стадии I для зарядов ВВ массой до 100 кг составляет 10–20  $\mu\text{s}$ . Стадия II длится от момента выхода детонационной волны на внешнюю границу заряда ВВ до прихода первой УВ к стенке камеры. Для камер диаметром 2–3 м это время равняется 200–800  $\mu\text{s}$ . Во время стадии III УВ постепенно переходят в акустические пульсации с амплитудой в единицы атмосфер и периодом, определяемым температурой среды и размерами полости камеры. Для указанных выше камер это время



**Рис. 1.** Средняя температура ПВ в полости камеры диаметром 2 м. 1 — взрыв заряда ВВ в вакууме, 2 — взрыв в газовой среде, 3 — взрыв в окружении оболочки из воды ( $m_w/m = 10$ ).  $T_{det} = 3270$  К — температура детонации ТГ50/50;  $T_{max}$  — максимальная установившаяся температура смеси ПВ и окружающей среды;  $t_1$  и  $t_{max}$  — времена прихода первой УВ к оболочке и установления квазистатического режима.

составляет 25–100 мс. Стадия IV — охлаждение смеси ПВ–газ — длится несколько десятков секунд.

В расчетной работе [9], в которой не учитывалось турбулентное перемешивание в УВ, получено, что после затухания газодинамических процессов в полости реализуется сильно неоднородное распределение температуры по радиусу. Эти неоднородности лишь спустя длительное время выравниваются после конвективного перемешивания. Однако, как показано в [3,10,11], малоплотное ядро, формирующееся при первом разлете ПВ, существует только до второй-третьей циркуляции волны. Развитие газодинамических неустойчивостей (Рэлея–Тейлора и Рихтмайера–Мешкова) приводит к турбулентному перемешиванию компонентов среды до молекулярного уровня, и через 7–15 проходов УВ в камере образуется многокомпонентная среда из ПВ и окружающего газа, в которой пространственное распределение параметров можно считать практически однородным. Экспериментально исследованная и рассчитанная динамика догорания ПВ в кислороде воздуха подтверждает это [3,7,11,12].

На рис. 1 в полулогарифмическом масштабе приведена средняя температура ПВ в полости камеры, заполненной различными средами, с момента детонации до полного охлаждения. На стадиях II и III температура определялась по внутренней энергии ПВ, равной полному энерговыделению взрыва за вычетом кинетической энергии движущихся ПВ, а на стадии IV — по экспериментально измеренному давлению газовой среды в полости.

Как видно из рис. 1, при взрыве в вакууме вследствие высоких скоростей разлета наблюдается наиболее быстрое и сильное газодинамическое охлаждение ПВ с

плотностью потока охлаждения до  $\sim 10^3$  MW/m<sup>2</sup>. Однако здесь достигаются очень высокие температуры при ударе ПВ о стенку камеры [9]; после затухания всех УВ в полости устанавливается температура  $\sim 3500$  К, близкая к температуре детонации. Именно поэтому, при взрыве в вакууме не сохраняется детонационный алмаз и КУ [4,6].

Наиболее медленное газодинамическое охлаждение наблюдается при разлете ПВ, окруженных массивными водяными оболочками ( $m_w/m = 10-20$ ), тогда как максимальная установившаяся температура ПВ при этом не превышает 500–800 К из-за эффективного отбора энергии водяной оболочкой [4,6]. Взрыв в среде инертного газа по интенсивности газодинамического охлаждения занимает промежуточное положение между взрывом в вакууме и взрывом в оболочке из воды, так как скорость разлета ПВ в газовой среде меньше, чем в вакууме, и больше, чем при наличии водяной оболочки. Максимальная установившаяся температура среды зависит от отношения масс ВВ и газа; в частности, при  $m_c/m = 10-20$  получаем  $T_m = T_0 + mQ_{ex}/C_v(m_c + m) \sim (2-3)T_0 \sim 600-900$  К ( $Q_{ex}$  — удельное энерговыделение взрыва ВВ (калорийность ВВ),  $C_v$  — теплоемкость среды,  $T_0$  — начальная температура).

### 3. Охлаждение нагретой смеси продуктов взрыва и окружающего газа

Из рис. 1 видно, что продукты детонации, в том числе КУ и его алмазная фаза, находятся под воздействием высокой температуры в основном в течение самой длительной стадии — стадии охлаждения (IV); здесь относительно медленная реакция газификации КУ [13] может пройти до глубоких степеней превращения. Среда, нагретая взрывом заряда ВВ и ограниченная холодной оболочкой, интенсивно охлаждается (стадия IV на рис. 1). Термодинамический расчет [14] и данные, полученные при экспериментальном определении химического состава газовой среды, показывают, что после взрыва заряда конденсированного ВВ в полости камеры имеется заметное количество молекул трехатомных газов CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O и высокодисперсных частиц углерода, которые, согласно [15,16], обладают сильной излучательной способностью. Поэтому процесс охлаждения такой среды характеризуется совместным переносом тепла конвекцией и излучением [15].

На основании анализа большого массива экспериментальных данных получена степенная зависимость плотности теплового потока  $q(T)$  от средней по объему температуры газа  $T$  [7,8].

$$q(T) = kT^n. \tag{1}$$

Эмпирические параметры  $k$  и  $n$  зависят в основном от геометрических размеров камеры. Например, для камер диаметром 2–12 м  $n = 3-4$ .

Из решения уравнения нестационарного теплового баланса для газа, находящегося в замкнутой полости взрывной камеры,  $C_v \rho dT/dt = -Fq(T)/V$  [7,14] с учетом приведенной выше эмпирической зависимости плотности теплового потока смеси ПВ с газом от температуры (1) получается зависимость текущей средней температуры  $T$  среды от времени  $t$ :  $1/T^{n-1} = 1/T_m^{n-1} + Bt$ . Здесь  $C_v$  — средняя по объему теплоемкость среды в полости камеры,  $F$  и  $V$  — поверхность и объем полости камеры,  $T_m = T_0 + mQ_{ex}/C_v(m + m_0)$  — максимальная температура среды в полости после взрыва,  $\rho = (m + m_0)/V$  — средняя плотность среды в полости,  $B = (n - 1)Fk/(VC_v\rho)$ .

#### 4. Сохранение конденсированного углерода продуктов взрыва и его алмазной фазы

В работах [1,2,6] определение оптимальных условий сохранения КУ и детонационного алмаза проводилось с использованием обобщенного эмпирического критерия „теплоемкости среды“  $\mu = (C_{v0}\rho_0 V p)/(p_0 m Q_{ex}) = (C_{v0} M_{0x})/(m Q_{ex})$ . Здесь  $p$  и  $p_0$  — рабочее и нормальное начальное давление в полости камеры,  $\rho_0$  и  $C_{v0}$  — плотность и теплоемкость газа при нормальных условиях,  $m$  и  $Q_{ex}$  — масса заряда ВВ и его калорийность. В работе [6] этот подход распространен на двухфазные системы охлаждения алмазосодержащих ПВ, в частности для зарядов ВВ в ледяной оболочке. Использование такого приближенного инженерно-физического подхода позволило единообразно и с достаточной точностью описывать выход КУ и УДА в зависимости от массы ВВ, объема камеры и условий охлаждения по результатам предварительных экспериментов. Отметим, что величина, обратная обобщенной переменной  $\mu$ , используемой в этих работах, равняется максимальной усредненной по объему камеры избыточной температуре ( $\Delta T' = T_{m'} - T_0$ ) охлаждающей среды, нагретой взрывом заряда ВВ, и вычисляется без учета массы ПВ и при постоянной удельной теплоемкости газовой среды в полости:  $\mu^{-1} = mQ_{ex}/C_v m_{0x} = \Delta T_{m'}$ . Тогда как максимальная избыточная температура среды в полости равна  $\Delta T_{max} = mQ_{ex}/C_v(T)(m + m_{0x})$ .

#### 5. Неизотермическая макрокинетика газофикации конденсированного углерода в полости взрывной камеры

На рис. 2 сопоставляются величины выхода КУ и максимальной температуры газовой смеси в полости, полученные автором в камерах диаметром 0.65, 2.0, 3.2 и 12 м и взятые из [2,6,17,18] для взрывных камер объемом 0.18 и 3 м<sup>3</sup>. Максимальная температура среды для камер объемом 0.14, 4.2, 17 и 805 м<sup>3</sup> определялась

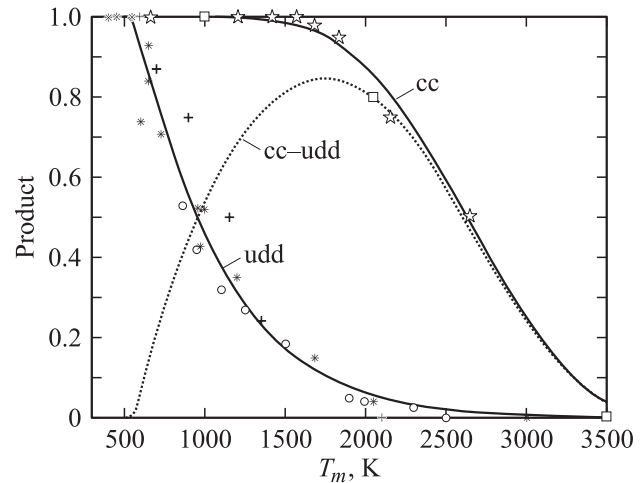
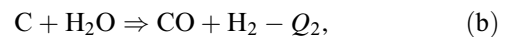
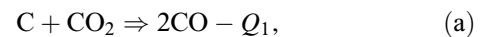


Рис. 2. Конечный выход КУ и его алмазной фазы в зависимости от максимальной температуры среды в полости  $T_m$ . cc и udd — расчет сохранения соответственно КУ и УДА по формулам (2) и (3); cc-udd — накопление неалмазных форм углерода, точки — эксперимент.

по экспериментально измеренному давлению, а для данных [2,6,17,18] вычислялась по соотношениям, приведенным в [7]. Видно, что при  $T_m < 1500 \pm 150$  К выход КУ максимален и равен для ТГ50/50  $\beta_{cc} = m_{cc}/m = 12-14\%$ . С увеличением  $T_m$  до 3000–3500 К выход КУ уменьшается практически до нуля ( $\beta_{cc} < 0.5\%$ ) при подрыве зарядов из ТГ50/50 в вакууме и при отношениях  $m/m_c > 5$ . При этом в полостях диаметром 0.65–2 м после взрыва зарядов ВВ в вакууме регистрируется повышенное содержание оксида углерода, а тепловой эффект взрыва меньше  $Q_{ex}$  на 100–200 kcal/mol [3,19].

Согласно [14,19], сохранение КУ продуктов взрыва определяется гетерофазными эндотермическими реакциями газофикации КУ диоксидом углерода (а) и водяным паром (б), которые можно представить единой брутто-формулой (с):



где  $Q_1 = 41.2$  kcal/mol и  $Q_2 = 31.1$  kcal/mol, а  $Q = (Q_1 + Q_2)/2$ .

Предположим, что на стадии охлаждения нагретой взрывом среды вследствие интенсивного турбулентного перемешивания первоначально пространственно разделенных компонентов градиенты параметров состояния среды (давления, температуры, плотности и концентрации) в полости камеры отсутствуют. Тогда можно применить модель идеального перемешивания и считать, что частные производные этих параметров по пространственной переменной равны нулю. С другой стороны, температура ПВ, от которой сильно зависят скорости

химических реакций, меняется от температуры детонации  $T_{\text{det}} \sim 3500\text{--}4500\text{ К}$  до  $T_m$  и в процессе остывания до  $T_0$  (рис. 1). Предположим также, что из-за малой длительности на стадиях II и III не успевает прореагировать заметное количество вещества и определяющей стадией для вторичных относительно медленных химических реакций газификации КУ является самая длительная стадия — охлаждение. Это позволяет применить неизотермическую модель периодического реактора идеального перемешивания при мгновенном взрыве, которая позволяет описать протекание химических реакций в таком реакторе системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ), что заметно упрощает кинетическое исследование и позволяет получить количественные соотношения для выхода конечного продукта [20].

Применить зависимости, полученные в рамках диффузионно-кинетической теории гетерогенного горения и газификации твердого углеродного топлива [21,22], к конкретным процессам, протекающим в полости взрывной камеры после взрыва заряда ВВ, не представляется возможным из-за того, что они выведены и экспериментально проверены при постоянстве температуры среды и концентрации  $\text{CO}_2$ . Как уже отмечалось, процесс газификации углерода ПВ в полостях взрывных камер носит нестационарный характер вследствие уменьшения температуры среды из-за ее остывания и понижения концентрации реагентов (двуокиси углерода, водяного пара и КУ). Поскольку кластеры достаточно малы (кластер детонационного алмаза содержит  $\sim 10^3\text{--}10^4$  атомов), будем рассматривать их как большие молекулы [16] и для гетерогенной системы газ-кластер использовать закономерности кинетики гомогенной системы.

В этом случае для газификации кластеров КУ применим макрокинетическое уравнение формально простой химической реакции [20]

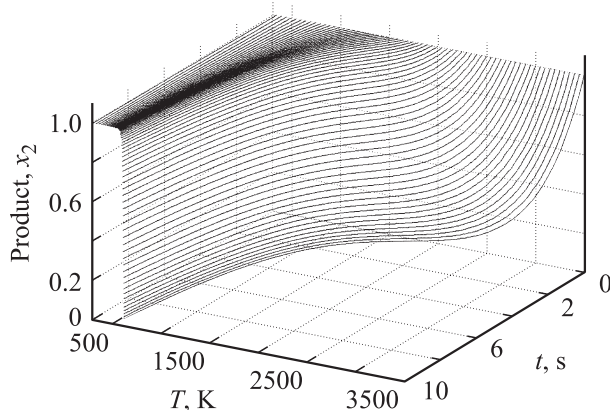
$$dx_1/dt = k_0 \exp(-E_a/RT)(a - x_1)^{\nu}, \quad (2)$$

а уравнение теплового баланса с учетом небольшой эндотермичности конверсии КУ (тепловой эффект химической реакции  $Q$  не равен нулю) запишем в виде [14,23]

$$C_v \rho dT/dt = -Fq(T)/V + Qk_0 \exp(-E_a/RT)(a - x_1)^{\nu} \quad (3)$$

при  $0 < t < \infty$ ,  $0 < x < a$  и начальных условиях  $T(0) = T_m$ ,  $x_1(0) = 0$ .

Здесь  $a$  — начальная масса КУ в молях,  $x_1$  — текущая масса газифицированного КУ в молях,  $T$  — текущая температура среды,  $t$  — время,  $\rho$  — плотность среды в реакторе,  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  — энергия активации,  $\nu$  — формальный порядок химической реакции,  $T_m$  — начальная температура среды в реакторе после нагрева,  $T_0$  — температура стенок реактора ( $T_m \gg T_0$ ),  $F$ ,  $V$  — поверхность и объем реактора,  $q$  — плотность теплового потока от реагирующей среды к холодной стенке,  $C_v$  — средняя теплоемкость среды.



**Рис. 3.** Траектория сохранения КУ в координатах  $\{x_2, T, t\}$  в неизотермическом периодическом реакторе идеального перемешивания при изменении температуры среды по закону  $1/T(t^2) = 1/T_m^2 + B_1t$ . Численный расчет системы ОДУ (2) и (3) выполнен с помощью пакета программ MatLab 5.3.

Система ОДУ (2) и (3) дает решение кинетической задачи превращения реагентов в химической реакции, протекающей в периодическом реакторе идеального перемешивания при переменной температуре, меняющейся по степенному закону  $1/T^{n-1} = 1/T_m^{n-1} + Bt$ , характерному для теплообмена излучением трехатомных молекул газа ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) и кластеров (см. (1)). Очевидно, что глубина превращения  $x_2 = (a - x_1)/a$  является однозначной функцией кинетических ( $E_a$ ,  $k_0$  и  $\nu$ ) и теплофизических ( $B$ ,  $n$  и  $T_m$ ) параметров среды в реакторе.

На рис. 2 результаты математического моделирования [17,23] газификации КУ сравниваются с экспериментальными данными. Видно, что при  $E_a = 125\text{ кДж/моль}$  и  $\nu = 0.7$  расчет удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными по сохранению КУ во взрывных камерах. В частности, при температурах выше 3500 К вследствие полной газификации в полостях взрывных камер практически отсутствует КУ, а при температуре ниже 1550 К наблюдается полная сохранность КУ.

На рис. 3 на фазовой поверхности неизотермического реактора периодического действия представлены кинетические кривые сохранения КУ  $x_2 = (a - x_1)/a$ , полученные при численном решении с помощью программного обеспечения MatLab 5.3 системы ОДУ (2) и (3), которые устанавливают зависимость количества сохраненного КУ  $x_2$  от времени  $t$  и максимальной температуры  $T_m$  в процессе остывания среды в полости до начальной температуры  $T_0$ .

Из рис. 3 видно, что при резком уменьшении температуры наступает „заморозка“ (торможение) реакции и концентрации КУ (продукта) выходит на постоянное значение (плато). При неизменных значениях кинетических параметров ( $E_a$ ,  $k_0\nu$ ) и темпа охлаждения ( $B$ ,  $n$ ) величина этого плато является однозначной функцией максимальной температуры среды: чем выше эта

температура, тем глубже идет химическая реакция и меньше концентрация исходного реагента. Чем быстрее уменьшается температура (параметр охлаждения  $V$  в законе остывания увеличивается), тем быстрее скорость реакции уменьшается и тем выше степень сохранности исходного вещества. Зависимость выхода продукта от  $T_m$  (рис. 3) имеет характерный вид: существуют максимальная температура, при которой выход конечного продукта практически равен нулю, и температура, ниже которой выход всегда равен единице. С увеличением энергии активации кривая сохранения продукта смещается в область более высоких температур.

## 6. Макрокинетика деструкции алмазной фазы конденсированных ПВ

Природные и синтетические кристаллы алмаза обладают достаточной термической стойкостью. Так, согласно [18], обратный переход монокристаллов инструментального алмаза в графит (графитизация) при начальном давлении, равном 1 ата, или в вакууме происходит при температурах 1400–1700 К в течение нескольких минут. Структурный фазовый переход алмаз–графит при отжиге очищенных кластеров детонационного алмаза в инертной газовой среде начинается при температурах, превышающих 1000–1300 К [24].

Неочищенные кластеры конденсированных ПВ состоят из смеси алмазной и неалмазной форм углерода [25]. Наличие внешней замкнутой („onion-like carbon“) оболочки и „газовой шубы“ приводит к тому, что кластеры КУ по своим структурным и физико-химическим свойствам заметно отличаются от чистых кластеров УДА и ближе всего стоят к неграфитизирующим сажам [26]. Поэтому термокинетические параметры сохранения (энергия активации, температура графитизации и т. п.) алмазной шихты и чистого УДА могут в значительной степени различаться [24,26], а термическая стойкость алмазной фазы в неочищенных конденсированных ПВ меньше, чем для очищенных кластеров УДА. Температура начала окисления неочищенных конденсированных ПВ, согласно [26,27] составляет  $650 \pm 50$  К, а сам процесс окисления проходит в две стадии с максимумами при 670 и 770 К. Эти результаты лабораторного термоанализа неплохо согласуются с граничной температурой начала графитизации алмазной шихты, полученной на основании данных взрывных экспериментов по детонационному синтезу алмаза и равной 550 К (рис. 2).

Если предположить, что перестройка кристаллической решетки кластера детонационного алмаза в неалмазную фазу вследствие температурных флуктуаций атомов углерода в узлах решетки подчиняется закону Аррениуса, то для описания „графитизации“ можно использовать формальное кинетическое уравнение (2). Энергия активации перехода алмаз–графит  $E_a$  в кластере

КУ, зависящая от его структур, дисперсности, наличия функциональных химических групп на поверхности кластера, и эффективный порядок реакции графитизации  $\nu_a$  в общем случае также неизвестны. Поэтому они также подбирались из условия наилучшего описания экспериментальных данных методом математического моделирования. Особенности макрокинетики сохранения алмазной фазы КУ продуктов взрыва с достаточной степенью точности описываются, если положить, что графитизация алмазной фазы детонационного углерода протекает с энергией активации  $\sim 11.5$  кДж/моль и имеет порядок реакции  $\nu_a = 0.6$ .

На рис. 2 обобщаются результаты исследований по выходу КУ  $\beta_{cc}$  и детонационного алмаза  $\beta_d$ , полученные в экспериментах с камерами объемом от 0.1 до 20 м<sup>3</sup> при подрыве состава ТГ50/50 в различных охлаждающих средах (вакуум, инертные газы, водяные оболочки и т. д.) [2,4,6,28,29]. Отметим, что, поскольку состав и детонационные параметры ВВ (скорость детонации, давление и температура) не менялись, изменение выхода КУ и УДА однозначно вызвано различными условиями охлаждения продуктов детонации.

Из приведенного на рис. 2 сравнения расчетных и экспериментальных данных, полученных различными авторами и хорошо согласующихся между собой, видно, что степень сохранения как КУ, так и детонационного алмаза тем меньше, чем выше максимальная установленная температура среды  $T_m$ . С ростом  $T_m$  наиболее быстро уменьшается доля алмазной фазы в твердых ПВ. Эксперимент показывает, что при температуре среды ниже 450–600 К выход УДА максимален и составляет для ТГ50/50  $\beta_d \sim 10\%$ . С увеличением температуры выход детонационного алмаза уменьшается практически обратно пропорционально  $T_m$  и при  $T_m = 2000$  К  $\beta_d = 1\%$ . Эта зависимость выхода УДА от максимальной температуры среды, устанавливающейся в полости камеры после взрыва, хорошо описывается простой эмпирической формулой  $\beta_d = \text{const}/T_m - 0.2$ .

Вычитая из сохранившейся доли КУ  $h_{cc} = (a_{0cc} - x_1)/a$  долю сохранившегося алмаза  $h_d = (a_{0d} - x_d)/a_{0d}$ , получим долю неалмазных модификаций  $h = h_{cc} - h_d$ , которые остаются в полости камеры после подрыва. Из рис. 2 видно, что с ростом установившейся температуры  $T_m$  происходит накопление неалмазных форм углерода, в частности графита. Выход неалмазных форм углерода достигает максимума  $\sim 6\%$  при  $T_m \sim 1400$  К и уменьшается почти до нуля при  $T \sim 3500$  К (кривая cc-udd на рис. 2). Это вызвано тем, что количество графита, являющегося промежуточным продуктом, определяется двумя конкурирующими процессами: притоком графита при графитизации алмаза и расходом графита при газификации твердой фазы. Вследствие малой энергии активации первой реакции ( $\sim 11$  кДж/моль) и большой энергии активации второй ( $\sim 125$  кДж/моль) при умеренных температурах ( $T < 1000$  К) скорость графитизации больше скорости газификации и происходит накопление неалмазной фазы

углерода. В зоне высоких температур ( $T > 2500$  К), где алмаз уже практически отсутствует, количество сохраненного графита уменьшается, расходуясь на образование оксида углерода.

## 7. Конечное энерговыделение ВВ с отрицательным кислородным балансом в инертной газовой среде

Из проведенного в данной работе анализа стадий взрыва заряда ВВ в камере и рассмотрения макрокинетики вторичных физико-химических процессов в ее полости следует, что уменьшение конечного энерговыделения взрыва  $Q_{ex}$  [3,19] является результатом эндотермической газификации КУ кислородосодержащими ПВ ( $CO_2$  и  $H_2O$ ), протекающей на фоне меняющейся со временем температуры, при которой поглощается заметная доля энергии детонации. При малых  $m_c/m$ , когда достигается высокая максимальная температура  $T_m$ , эндотермическая газификация КУ проходит глубоко и  $Q_{ex}$  уменьшается. При увеличении  $m_c/m$   $T_m$  уменьшается, количество сохраненного КУ увеличивается, а  $Q_{ex}$  возрастает. При достижении  $T_m^* \sim 1550$  К газификации не происходит, а тепловой эффект взрыва  $Q_{ex}$  максимален и остается равным теплоте детонации  $Q_{det}$ . Поэтому калориметрические измерения энерговыделения детонации конденсированных ВВ следует проводить при  $m_c/m > (m_c/m)^* = (Q_{det}/C_v(T) \cdot (T_m^* - 300)) - 1 \sim 3.5$  (см. также [19]), когда в полости устанавливается  $T_m < T_m^*$ , при которой газификация КУ заведомо не протекает и не изменяет величины  $Q_{det}$ .

Таким образом, выделение четырех стадий взрыва заряда конденсированного ВВ в замкнутой камере позволило с использованием неизотермического периодического реактора идеального перемешивания разработать макрокинетическую модель сохранения КУ и его алмазной фазы, образовавшихся при детонации, и количественно описать их выход в зависимости от термофизических параметров среды в полости взрывной камеры. Максимальный выход детонационного алмаза, синтезируемого из тротилгексогенового сплава ТГ50/50, равный  $\sim 10\%$ , достигается при установившейся температуре среды в полости камеры, не превышающей  $T_m = 550 \pm 50$  К. При увеличении этой температуры выход детонационного алмаза уменьшается приблизительно обратно пропорционально температуре и при  $T_m > 2800$  К алмазная фаза в ПВ практически не сохраняется.

Заметная конверсия КУ кислородосодержащими компонентами ПВ ( $CO_2$  и  $H_2O$ ) начинается при граничной температуре среды, превышающей  $1550 \pm 150$  К. Экспериментально зарегистрированное при калориметрических исследованиях уменьшение конечного энерговыделения при взрыве зарядов конденсированных ВВ с отрицательным кислородным балансом в инертной газовой

среде или при их окружении массивными оболочками является следствием этой эндотермической конверсии КУ протекающей с поглощением заметной доли энергии взрыва.

Приведенный подход помог в выборе оптимальных режимов охлаждения при получении УДА.

Автор выражает благодарность Б.А. Выскубенко, В.Ф. Герасименко, В.В. Кокшарову, Э.Э. Лину, А.В. Певницкому, В.П. Соловьеву, Д.В. Страхову, А.П. Толочко за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.

## Список литературы

- [1] А.И. Лямкин, Е.А. Петров, А.П. Ершов, Г.В. Сакович, А.М. Ставер, В.М. Титов. ДАН СССР **302**, 3, 611 (1988).
- [2] Е.А. Петров, Г.В. Сакович, П.М. Брыляков. ДАН СССР **313**, 4, 862 (1990).
- [3] В.А. Андронов, С.М. Бахрах, В.А. Мазанов, В.В. Никифоров, А.В. Певницкий, В.П. Соловьев, А.П. Толочко. ДАН СССР **314**, 6, 1385 (1990).
- [4] Б.А. Выскубенко, В.В. Даниленко, Э.Э. Лин, В.А. Мазанов, Т.В. Серова, В.И. Сухаренко, А.П. Толочко. ФГВ **28**, 2, 108 (1992).
- [5] Д. Орнеллас, Д. Карпентер, С. Ган. Приборы для научн. исслед. **7**, 92 (1966).
- [6] Ю.И. Мальков. ФГВ **29**, 5, 93 (1993).
- [7] Б.А. Выскубенко, В.В. Кокшаров, В.А. Мазанов, А.В. Певницкий, В.П. Соловьев, Д.В. Страхов, А.П. Толочко. Тр. Междунар. конф. „III Харитоновские тематические научные чтения“. Саров, Россия (2001). ВНИИЭФ Саров, (2002). С. 333.
- [8] Б.А. Выскубенко, В.В. Кокшаров, В.А. Мазанов, А.В. Певницкий, В.П. Соловьев, Д.В. Страхов, А.П. Толочко. „Харитоновские научные чтения“ (2003), в печати.
- [9] А.П. Ершов, А.Л. Куперштох. ФГВ **23**, 3, 118 (1986).
- [10] В.В. Никифоров. Расчет гравитационного и турбулентного перемешивания в неавтономных течениях. Вopr. атом. науки и техники. Сер. теор. и прикл. физика. **1**, 3 (1993).
- [11] A.L. Kuhl, R.E. Ferguson, A.K. Oppenheim. Archivum Combustionis **19**, 1-4, 67 (1999).
- [12] W.S. Filler. Post-detonational pressure and thermal studies of solid high explosives in closed chamber. 6th Int. Symp. on Combustion of Yale University (1956). P. 648.
- [13] А.Я. Апин, Н.Ф. Велина, Ю.А. Лебедев. ПМТФ **5**, 96 (1962).
- [14] Ф.А. Баум, Л.П. Орленко, К.П. Станюкевич, В.П. Челышев, Наука, М. (1975). 704 с.
- [15] В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел. Теплопередача. Энергия, М. (1965). 485 с.
- [16] Б.М. Смирнов. УФН **164**, 7, 665 (1994).
- [17] А.М. Кутепов, Т.Н. Бондарева, М.Г. Беренгартен. Общая химическая технология. Высш. шк., М. (1990). 520 с.
- [18] Е.Ю. Тонков. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Металлургия, М. (1988). 464 с.
- [19] М.Н. Махов. Хим. физика **19**, 6, 52 (2000).
- [20] А.Г. Стромберг, Д.П. Семенченко. Физическая химия. Высш. шк., М. (1988). 496 с.

- [21] А.С. Предводителей, Л.Н. Хитрин, О.А. Цуканова, Х.И. Колосцев, К. Гроздовский. Горение углерода. Изд-во АН СССР, М.–Л. (1949). 450 с.
- [22] Е.С. Головина. 6-й Всесоюз. симп. по горению и взрыву. Алма-Ата. (1980). С. 106.
- [23] Д.А. Франк-Каменский. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Наука, М. (1987). 385 с.
- [24] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.Ю. Давыдов, Ю.А. Певцова. ФТТ **39**, 6, 1125 (1997).
- [25] А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль, В.И. Сиклицкий. ФТТ **41**, 4, 625 (1999).
- [26] А.Л. Верещагин, Е.А. Петров, В.Ф. Комаров, А.А. Петрова, В.В. Новоселов, И.И. Золотухина. 10-й симп. по горению и взрыву. Черногоровка (1992). С. 119.
- [27] А.И. Лямкин. Автореф. докт. дис. Красноярск (2001). 45 с.
- [28] А.Л. Верещагин, Е.А. Петров, Г.В. Сакович, В.Ф. Комаров, А.В. Климов, Н.В. Козырев. Патент РФ № 2051092. Оpubл. 27.12.95.
- [29] А.Л. Верещагин. Детонационные наноалмазы. Изд-во Алт. техн. ун.-та, Барнаул (2001). 177 с.