

УДК: 662.2-3

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ ДЕТОНАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ****В. Ф. Анисичкин**Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090, Новосибирск
avf@hydro.nsc.ru**Аннотация**

При детонации органических взрывчатых веществ и смесей инертных органических веществ с взрывчатыми веществами может образовываться алмазная фаза углерода. При этом количество и содержание алмаза в продуктах взрыва может быть разным, что можно объяснить разложением таких веществ в ударной волне на начальной стадии на метан и свободный углерод в алмазной фазе, а затем окисление водорода метана с выделением углерода в не алмазной фазе. Такой механизм детонационного и ударно-волнового разложения органических веществ также объясняет и результаты экспериментов с изотопами углерода в составе молекул взрывчатых веществ, когда меченые атомы оказываются существенно не равномерно распределёнными по различным молекулам продуктов взрыва.

Ключевые слова: детонация, фаза, алмаз, углерод, взрывчатое вещество

Введение

Под механизмом детонации понимается совокупность стадий, простых реакций и процессов, происходящих в ходе детонационного превращения взрывчатого вещества (ВВ). Кинетика, как более широкое понятие, означает и развитие процесса во времени, его механизм и зависимость от условий осуществления. Под кинетикой в более узком смысле обычно подразумевается скорость образования продуктов взрыва и энерговыделения. Ниже, в основном, будет рассматриваться механизм детонации.

Из методов изучения детонационных процессов и механизма выделения углерода можно выделить ряд основных:

1. Измерения различных детонационных параметров и, затем, по определённым процедурам – восстановление хода первичных химических и других процессов детонационного разложения ВВ.

2. Анализ характеристик исходных ВВ и продуктов детонации, в том числе и с применением изотопных индикаторов.

3. Спектроскопический метод, который позволяет проследить состав реагирующей среды в процессе детонации.

4. Сравнительно недавно появившаяся и успешно развиваемая методика диагностики детонационных процессов в импульсном синхротронном излучении [1].

5. Методы квантовой химии, которые пока требуют корректировки в соответствии с экспериментальными данными.

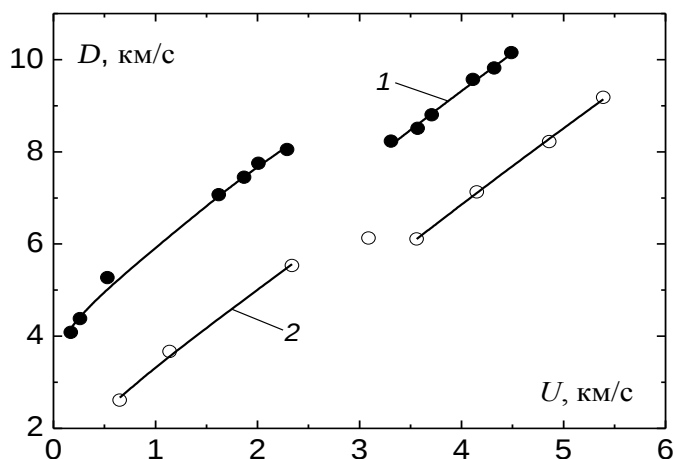
Как перечисленные, так и другие методы дают вполне определённые сведения о ходе детонационных процессов разложения ВВ. Поэтому любой предлагаемый механизм детонации должен учитывать все известные достоверные опытные данные. Попытка такого анализа, что касается процессов выделения свободного углерода при детонации углеродосодержащих ВВ, и является целью настоящей работы.

Процессы в ударном фронте

Детонационное разложение может начинаться со скачка давления – инициирующей ударной волны (УВ) (влияние опережающих ударный фронт потоков фотонов и электронов, будем считать не существенным). При малой мощности УВ разложения ВВ не происходит или происходят частичные изменения структуры и химического состава.

При достаточной мощности инициирующей УВ может образоваться, поддерживаемый последующим энерговыделением, относительно стационарный комплекс – детонационный фронт.

Ударная адиабата графита (рис.1) имеет излом, который объясняется образованием алмазной фазы. Подобно выглядят ударные адиабаты и ряда органических веществ с высоким содержанием углерода в молекулах,



D - скорость УВ, U - массовая скорость.
1 – углерод; 2 – бензол.

Рис.1 – Ударные адиабаты графита (●) и бензола (○) [2]

например, бензола (C_6H_6) [2].

В эксперименте получен алмаз из органических веществ в смесях с взрывчатыми веществами, при параметрах близких к параметрам излома ударных адиабат этих веществ [3].

При умеренных давлениях образуется двухволновая конфигурация и превращения веществ происходят во второй волне. При высоких давлениях переход в более плотное состояние происходит в однократном тонком фронте УВ.

Одна из наименьших частиц, имеющих в основе алмазную структуру углеродных атомов – молекула адамантана ($C_{10}H_{16}$). Следовательно, уже она может считаться зародышем плотной алмазной фазы. Дальнейший рост алмазной фазы идёт присоединением к решётке дополнительных атомов углерода или объединением частиц. (Атомы другого сорта – гетероатомы могут быть на связи с поверхностными атомами углерода, как у адамантана, и у более крупных частиц алмаза.) Таким образом, образование зародышей алмазной фазы не задерживается процессами диффузии и перемешивания. Для образования плотной алмазной фазы достаточно перестроения углеродных связей соседних молекул, например бензола.

В [4] предполагается разложение углеводородов в УВ на метан (CH_4) и свободный углерод, в алмазной фазе (C_D), при соответствующих условиях.

Если предположить разложение органических веществ в УВ, в том числе и взрывчатых, на уровне молекул по схеме:



а затем окисление водорода метана с выделением углерода в не алмазной фазе [5], то получаем следующее:

1) объяснение существенного различия содержания алмазной фазы в свободном углероде продуктов ударно-волнового разложения различных органических инертных и взрывчатых веществ;

2) объяснение результатов экспериментов с изотопами углерода ^{13}C и ^{14}C в составе молекул взрывчатых веществ, когда «метка» оказывается существенно не равномерно распределённой по различным молекулам продуктов взрыва.

Однозначно трактуемые результаты по механизму разложения ВВ на молекулярном уровне могут быть получены и подтверждены, очевидно, только с применением изотопных меток. Анализ экспериментальных данных по изучению механизма и кинетики детонационного разложения углеродосодержащих взрывчатых веществ методами «меченых» атомов и посвящена настоящая работа.

Постановка экспериментов

Для экспериментов, результаты которых опубликованы в [6, 7], был синтезирован тротил, в метильную группу 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 случае меченый тротил был в смеси с гексогеном со средним размером частиц около 50 мкм [6]. Во втором – в смеси с крупнозернистым октогеном, размер частиц около

120 мкм [7]. Это позволяло дополнительно изучить процессы перемешивания и химического взаимодействия компонентов ВВ в процессе детонации.

В [8-10] радиоактивный изотоп ^{14}C вводился в бензольное кольцо молекул тротила или в молекулы гексогена. В [10] «меченый» гексоген смешивался с графитом.

После подрыва в конденсированных продуктах взрыва определялось содержание общего углерода и содержание в нём меченых атомов. Содержание нерадиоактивного изотопа ^{13}C определялось методом масс-спектрометрии, изотопа ^{14}C – по удельной радиоактивности. Алмазная фаза из общего углерода выделялась кипячением в сильных кислотах, и в ней также определялось содержание «метки». В работе [6] газообразные продукты взрыва разделялись последовательной конденсацией при температуре жидкого азота и жидкого гелия, в них также определялось содержание «метки».

К сожалению, экспериментальные постановки [6-10] были во многом различны. Использовались основные и инициирующие заряды разного состава и массы, компоненты ВВ различной дисперсности, подрывы производились в разных средах и во взрывных камерах различного объёма. То есть от опыта к опыту менялись сразу несколько параметров, которые могли существенно влиять на ход реакций и состав продуктов детонации, что затрудняет их сравнение. Поэтому не всегда можно использовать дополнительно результаты одного эксперимента при анализе другого эксперимента.

Анализ результатов эксперимента

В [5, 11, 12] проведён анализ экспериментальных результатов первых трёх из серии работ [6-10]. Сделаны выводы об образовании алмазной фазы на ранних стадиях детонационного разложения ВВ и о существенном влиянии перемешивания компонентов смесевых мелкозернистых ВВ на состав продуктов детонации. Однако появившиеся дополнительные экспериментальные данные предоставляют возможность дальнейшего, более детального и точного анализа механизма детонации углеродосодержащих ВВ.

Исходными для расчётов экспериментальными данными были состав ВВ, содержание меченых атомов в компонентах ВВ, а также содержание меченых атомов в алмазных и

не алмазных фазах углерода продуктов детонации.

В ряде опытов определялся качественный и количественный состав продуктов взрыва. Но в расчётах использовались известные экспериментальные результаты для аналогичных составов ВВ без «метки», в частности [13, 14], усреднённые для большого числа опытов и поэтому более точные.

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

1. Анализ экспериментальных результатов

Достаточно полный набор данных в экспериментах с мечеными атомами углерода в близких постановках, поэтому сопоставимых и пригодных для совместного анализа, получен для состава тротил – 40% масс., гексоген – 60% масс. (ТГ 40/60) в работах [6, 8]. Так как массы изотопов углерода ^{12}C и ^{13}C или ^{14}C , использованных в [6, 8] в качестве «меток», отличаются, то расчёты необходимо проводить не в единицах массы, а в числах атомов. Поэтому далее анализ проводится в расчёте на 100 атомов углерода в составе ВВ.

В эксперименте [6] 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 ^{13}C (природное содержание). Следовательно, всего в тротиле из 60.26 атомов углерода 5.56 атомов меченые. Отсюда в тротиле изотопное отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ равно 0.102. В гексогене из каждых 39.74 атомов углерода 0.44 атома меченые (природное содержание). Изотопное 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% от массы ВВ и соответствует данным [13] и, например, [14], где для смесей тротил-гексоген выход свободного конденсированного углерода описывается линейной зависимостью (в процентах от массы ВВ):

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

где $m_{(C)}$ – масса углерода,

m – масса ВВ,

g – массовая доля тротила в смеси (0.4 в рассматриваемом эксперименте).

В свободном углероде, выделившемся из ТГ 40/60 изотопное отношение $^{13}C/^{12}C$ оказалось равным 0.064, то есть из 34.09 атомов углерода 2.06 атома меченые. После удаления не алмазной фазы осталось 22.8 атома из каждых 34.09 атомов свободного углерода. Отношение $^{13}C/^{12}C$ было определено в оставшейся алмазной фазе и оказалось равным 0.074. То есть из 22.8 атомов в алмазной фазе 1.57 атома углерода меченые.

Эти, полученные в эксперименте результаты можно представить в виде приведённых ниже соотношений, отражающих баланс меченых и не меченых 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, где N – число атомов углерода компонента ВВ:

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

где $N_{TNT} = 60.26$ и $N_{RDX} = 39.74$

– рассмотрение ведётся в расчёте на 100 атомов углерода в исходной смеси тротила и гексогена;

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

– отношение числа меченых и не меченых атомов углерода в обогащенном «меткой» тротиле; причём

$$^{13}N_{TNT} + ^{12}N_{TNT} = N_{TNT};$$

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

– природное отношение концентраций изотопов углерода в гексогене; причём

$$^{13}N_{RDX} + ^{12}N_{RDX} = N_{RDX}.$$

Углеродный состав и изотопные характеристики продуктов детонации

Полученные в эксперименте данные для продуктов детонации записываются в виде следующих ниже соотношений, где C – число атомов свободного углерода продуктов дето-

нации, в том числе D – число атомов углерода в алмазной фазе.

$$^{13}C_{TNT} + ^{12}C_{TNT} + ^{13}C_{RDX} + ^{12}C_{RDX} = 34.09 \quad (2)$$

– число атомов углерода, выделившихся в свободном виде из каждых 100 атомов в составе ВВ; причём

$$^{13}C_{TNT} / ^{12}C_{TNT} = 0.102,$$

$$^{13}C_{RDX} / ^{12}C_{RDX} = 0.011$$

(если не учитывать обсуждаемые ниже структурный и изотопный эффекты и считать, что в свободном углероде продуктов детонации компонентов изотопное отношение такое же, как и в исходных ВВ).

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

– определённое после подрыва изотопное отношение в свободном углероде; причём

$$^{13}C = ^{13}C_{TNT} + ^{13}C_{RDX}, \quad ^{12}C = ^{12}C_{TNT} + ^{12}C_{RDX}.$$

Из приведённых уравнений можно найти все числа атомов C .

$$^{13}D_{TNT} + ^{12}D_{TNT} + ^{13}D_{RDX} + ^{12}D_{RDX} = 22.8 \quad (4)$$

– число атомов углерода, выделившихся в алмазной фазе; причём

$$^{13}D_{TNT} / ^{12}D_{TNT} = 0.102, \quad ^{13}D_{RDX} / ^{12}D_{RDX} = 0.011$$

(в алмазной фазе продуктов детонации, как и в исходных ВВ).

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

– определённое после очистки в кислотах изотопное отношение в алмазной фазе продуктов детонации смеси тротил/гексоген; причём

$$^{13}D = ^{13}D_{TNT} + ^{13}D_{RDX}, \quad ^{12}D = ^{12}D_{TNT} + ^{12}D_{RDX}.$$

Из приведённых уравнений можно найти все числа атомов D .

Однако в приведённых выше соотношениях не учитывается возможное неравноправие атомов углерода метильной группы и атомов углерода бензольного кольца молекул тротила. Такое неравноправие может быть вызвано не только структурными эффектами (по-

ложением в молекуле и специфическими химическими связями с соседними атомами), но и изотопным эффектом – разной массой атомов ^{12}C и ^{13}C . Оценить, насколько эффект неравноправия может быть существенен, позволяет сравнение приведённых выше результатов работы [6] с экспериментальными данными [9]. В работе [9] также в составе ТГ 40/60 и с гексогеном близкой дисперсности, мечеными были атомы углерода ^{14}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 приведённые выше уравнения баланса.

Дополнительные изотопные характеристики тротила

Для учёта выделенного расположения «метки» в метильной группе (М) необходимо атомы углерода метильной группы $N_{\text{TNT(M)}}$ и бензольного кольца (В) $N_{\text{TNT(B)}}$ рассматривать отдельно.

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

– отношение числа меченых и не меченых атомов углерода в обогащенной «меткой» метильной группе; причём

$$^{13}N_{\text{TNT(M)}} + ^{12}N_{\text{TNT(M)}} = N_{\text{TNT}}/7,$$

так как в метильной группе тротила находится 1/7 от общего числа атомов углерода тротила.

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

– природное соотношение числа меченых и не меченых атомов углерода в бензольном кольце; причём

$$^{13}N_{\text{TNT(B)}} + ^{12}N_{\text{TNT(B)}} = N_{\text{TNT}} \times 6/7,$$

так как в бензольном кольце находится 6/7 от общего числа атомов углерода тротила.

Дополнительные изотопные характеристики продуктов детонации

Согласно [9], $\approx 14\%$ алмазной фазы образовалось из углерода гексогена:

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

Далее, соотношение (2), для учёта происхождения свободного углерода из метиль-

ной группы или из бензольного кольца молекул тротила, необходимо переписать более детально, как

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

– число атомов углерода, выделившихся в свободном виде в алмазной и не алмазной фазах, из каждых 100 атомов в составе ВВ; причём

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

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

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

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

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

Соотношение (4) также записывается более детально:

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

– число атомов углерода, выделившихся в свободном виде в алмазной фазе из каждых 100 атомов в составе ВВ; причём

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

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

$$^{13}D_{\text{TNT(M)}} + ^{13}D_{\text{TNT(B)}} = ^{13}D_{\text{TNT}},$$

$$^{12}D_{\text{TNT(M)}} + ^{12}D_{\text{TNT(B)}} = ^{12}D_{\text{TNT}},$$

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

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:

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

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

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

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

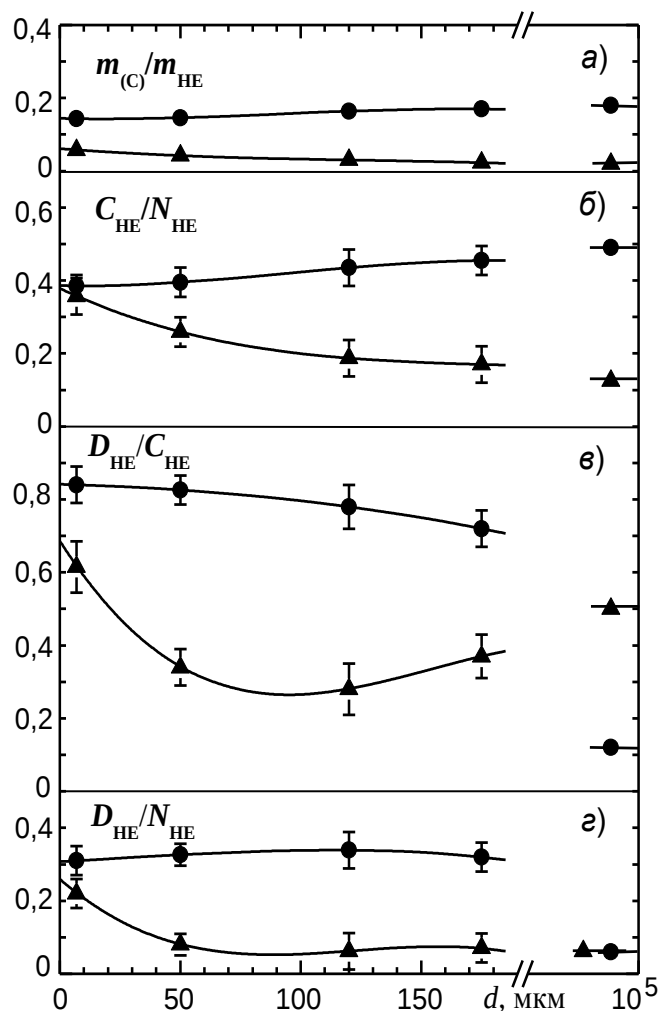
$$D_{\text{TNT}}/N_{\text{TNT}} \text{ и } D_{\text{RDX}}/N_{\text{RDX}}$$

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

Из полученных результатов можно также рассчитать выходы свободного углерода по отношению к массе компонента ВВ:

$$m_{(\text{C})\text{TNT}}/m_{\text{TNT}} \text{ и } m_{(\text{C})\text{RDX}}/m_{\text{RDX}}$$

Результаты расчётов приведены в таблице. Возможные ошибки для соответствующих величин показаны на рис.2.



- а) $m_{(\text{C})}/m_{\text{HE}}$ – масса свободного углерода по отношению к массе компонента ВВ;
 б) $C_{\text{HE}}/N_{\text{HE}}$ – доля углерода компонента ВВ, перешедшего в свободное состояние;
 в) $D_{\text{HE}}/C_{\text{HE}}$ – содержание алмазной фазы в свободном углероде компонента ВВ;
 г) $D_{\text{HE}}/N_{\text{HE}}$ – доля углерода компонента ВВ, перешедшего в алмазную фазу.

Рис.2 – Зависимость состава конденсированных продуктов детонации тротила (●) и гексогена (▲) (октогена) от размера частиц ВВ (d)

Степень неравноправия в детонационных процессах атомов углерода метильной группы и бензольного кольца молекул тротила характеризуют следующие полученные в расчётах результаты:

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

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

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

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

При этом

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

– доля атомов углерода метильной группы, выделившихся в не алмазной фазе.

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

– доля атомов углерода бензольного кольца, выделившихся в не алмазной 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.

2. Анализ экспериментальных результатов

В опыте № 2 [7] исследовалась смесь тротил – 40% масс., октоген – 60% масс. (ТО 40/60) с таким же содержанием атомов ^{13}C в метильной группе молекул тротила, как и в рассмотренном выше опыте №1 [6]. А так как октоген и гексоген имеют одинаковый элементный состав, то исходные характеристики смесевых ВВ в опытах №1 и №2 по изотопным отношениям и углеродному составу одинаковы. Но в отличие от опыта №1, в опыте №2 использовался крупнозернистый октоген с размером частиц ≈ 120 мкм. В результате были получены изотопные отношения в продуктах детонации отличные от данных опыта №1:

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

– изотопное отношение в свободном углероде (в опыте №1 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 0.064$);

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

– изотопное отношение в алмазной фазе (в опыте №1 $^{13}\text{D}/^{12}\text{D} = 0.074$).

Заменяя соотношения (3) и (5) на соответствующие соотношения (6) и (7) (остальные остаются без изменений, кроме замены индексов RDX на индексы HMX) и, решая систему, получаем результаты, которые приведены в таблице (опыт №2) и на рис.2. При этом следует отметить, что в расчётах 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.

3. Анализ экспериментальных результатов

В двух экспериментальных постановках в работе [8] исследования выполнялись для смеси тротил – 50% масс., октоген – 50% масс. Тротил был мечен изотопом ^{14}C по месту в бензольном кольце, связанном с метильной группой. В одном случае использовался октоген с размером частиц около 6.9 мкм, в другом крупнозернистый октоген – 175 мкм. Получены существенно различные результаты, что позволило авторам сделать вывод, в том числе и о влиянии процессов перемешивания компонентов ВВ на процессы детонации.

По экспериментальным данным [8] были проведены расчёты по приведённой выше системе уравнений с равноправными атомами углерода. Результаты приведены в таблице 1 (опыты №3 и №4) и на рис.2.

Обсуждение экспериментальных данных

Общий вывод, который можно сделать из приведённых на рис.2 графиков, состоит в том, что полученные результаты удовлетворительно согласуются. Зависимости плавные, кроме того, как будет показано ниже, имеют «правильную» асимптотику. Всё это говорит о точности и достоверности анализируемых экспериментальных данных. (Некоторый разброс и несогласование результатов могут быть дополнительно 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 «мет-

ки» 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 компоненты ВВ больше перемешались в процессе детонации.

Таблица 1 – Характеристики ВВ и состав углерода продуктов детонации смесей тротила и гексогена (или октогена), рассчитанный по экспериментальным данным [6-10]

Опыт №	Характеристики ВВ			Характеристики продуктов детонации			
	Состав ВВ		Размер частиц, d , мкм	$m_{(C)}/m_{HE}$	C_{HE}/N_{HE}	D_{HE}/C_{HE}	D_{HE}/N_{HE}
	ВВ	% масс.					
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
Тротил [13, 14]		100	-	0,182	0,49	0,12	0,06
Гексоген (октоген) [13, 14]		100	-	0,02	0,126	0,50	0,062

Выход конденсированного углерода

В части а) рис.2 приведены зависимости выходов свободного углерода из тротила и гексогена (или октогена) от размеров частиц сенсibilизатора (в данном случае гексогена или октогена) – $m_{(C)}/m_{HE}$. При больших размерах частиц ВВ, то есть при практически раздельном реагировании компонентов, выход свободного углерода приближается к $\approx 18\%$ и $\approx 2\%$ массы тротила и сенсibilизатора, соответственно, что согласуется с экспериментальными данными для индивидуальных ВВ, например [15] и [14] (формула (1)).

Однако более показательным является количественный выход свободного углерода по отношению к количеству углерода в составе компонента ВВ – C_{HE}/N_{HE} (в данном случае удобнее вернуться от масс к числам атомов углерода). Эти зависимости представлены в части б) рис.2. Для ВВ из крупных частиц при практически раздельном реагировании выходы свободного углерода C_{HE}/N_{HE} составляют $\approx 49\%$ и $\approx 12\%$, для тротила и гексогена (или октогена), соответственно, ($\approx 18\%$ и $\approx 2\%$ от массы ВВ, как отмечено выше). Но в мелкозернистых смесях степени перехода углерода компонен-

тов ВВ в свободное состояние оказались приблизительно равны, около 38%. Этот результат можно объяснить следующим образом. 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 процессов окисления углерода.

Этот результат можно сравнить с выполненной в [16] 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 $0,5 \times 10^{-6}$ с получена равной не более 10^{-6} м. Минимальный средний размер частиц ВВ в рассматриваемых экспериментах почти на порядок больше такой расчётной толщины диффузионного слоя и со-

ставляет 6.9×10^{-6} м (6,9 мкм). Но для отдельных атомов углерода и кислорода, кластеров или фрагментов молекул ВВ размером порядка 10^{-10} м расчётная толщина диффузионного слоя может приближаться к размерам частиц мелкозернистого ВВ. На порядок может ускорить диффузию и гидродинамическое, турбулентное перемешивание компонентов ВВ [11].

В обоснование вытекающей из экспериментальных данных высокой скорости диффузии в детонационной волне необходимо также отметить перегрев поступательных степеней свободы в инициирующей ударной волне [17], и возникающую при этом скоростную неравновесность атомов и осколков молекул разной массы.

Содержание алмазной фазы в конденсированном углероде

В части в) рис.2 приведены зависимости содержания алмазной фазы в углероде, выделившемся из тротила и гексогена (или октогена) – $D_{\text{HE}}/C_{\text{HE}}$.

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 [13, 14] и, как будет показано ниже, следует из результатов работы [10]. С уменьшением размеров частиц содержание алмаза в углероде тротила возрастает до $\approx 85\%$.

Содержание алмазной фазы в свободном углероде, выделившемся из сенсibilизатора – $D_{\text{HE}}/C_{\text{HE}}$ с уменьшением размеров частиц сначала падает с $\approx 50\%$ до $\approx 30\%$, затем возрастает до 50%-70%.

Механизм детонации углеродсодержащих ВВ

Углеродсодержащие ВВ состава $C_k H_l N_m O_n$

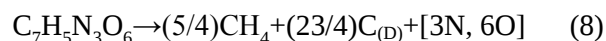
Результаты экспериментов с изотопными метками позволяют утверждать, что в мелкозернистых ВВ углерод компонентов практически полностью перемешивается до реакций окисления углерода. Однако при этом в свободном углероде, выделившемся из тротила, содержание алмаза существенно выше, чем в углероде гексогена или октогена. Следовательно, выделение атомов углерода, образующих алмазную фазу, происходит до перемешивания углерода компонентов ВВ и количественно зависит от детонационных характери-

стик и химического состава компонента ВВ. Механизм такого выделения может быть следующим.

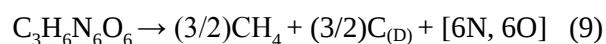
Во фронте достаточно сильных инициирующих ударных волн молекулы ВВ теряют свою индивидуальность, разваливаются, но водород остаётся в связанном состоянии с углеродом [18,19]. В данном случае в форме наиболее устойчивого при высоких давлениях и температурах метана (CH_4). (Подобное утверждение об устойчивости метана также содержится, например, в работах [4,20].) Оставшийся свободный углерод образует алмазную фазу, согласно фазовой диаграмме углерода, например [21]. Не алмазная форма углерода образуется на более поздней стадии после окисления водорода метана и выделения новых порций свободного углерода, но в не алмазной фазе, так как физические и химические параметры среды изменились.

На возможность существенных физико-химических трансформаций молекул ВВ непосредственно в инициирующей ударной волне указывается, например, и в работе [22].

Таким образом, начальная стадия превращений углерода тротила в достаточно сильной инициирующей ударной волне (например, в смеси с гексогеном) может происходить следующим образом:



Аналогично и в случае гексогена (и октогена):



То есть с учётом всего водорода образуется метан, а оставшийся свободный углерод конденсируется в алмазной фазе ($\text{C}_{(\text{D})}$). На следующей стадии окисляется водород метана и выделяется углерод в не алмазной фазе в виде отдельных частиц и осаждаясь на поверхности алмазных частиц. Затем часть выделившегося свободного углерода (алмазного и не алмазного) окисляется оставшимся кислородом, но это не меняет существенно содержания алмаза в свободном углероде компонентов потому, что углеродные частицы успевают перемешаться и образовать достаточно плотные конгломераты с однородной концентрацией разных форм углерода из разных компонентов ВВ, которые затем окисляются с поверхности [5].

Тогда, в соответствии с (8) и (9) содержание алмаза в свободном углероде тротила должно быть $(23/4)/(23/4+5/4)=0.82$ (82%). В свободном углероде гексогена (или октогена) – $(3/2)/(3/2+3/2)=0.5$ (50%), что практически совпадает с полученными при определённых условиях экспериментальными результатами.

(Так как состав продуктов детонации определяется взаимодействием атомов углерода и водорода на начальной стадии детонационного разложения, то такой механизм можно обозначить как «С-Н механизм».)

Однако в экспериментах с изотопной меткой содержание алмазной фазы в углероде компонентов ВВ не постоянно и зависит от размеров частиц ВВ. Следовательно, необходима дальнейшая детализация механизма детонации углеродо- и водородосодержащих ВВ.

Более подробно механизм детонации целесообразно рассмотреть, начиная с простых случаев индивидуальных ВВ, когда нет взаимодействия компонентов.

Тротил

Детонируя независимо, тротил выделяет свободный углерод с низким содержанием алмазной фазы, около 12%-15%. В более мощной детонационной волне в смеси с сенсibilизатором или в оболочке из более мощного ВВ – до 80%-90% [13]. Поэтому можно сделать вывод, что мощности инициирующей ударной волны в чистом тротиле недостаточно для разложения его молекул по схеме уравнения (8) на метан, алмазную фазу и другие фрагменты. Другое объяснение может заключаться в том, что в тротиле давление и температура детонации ниже, чем в тротиле с оболочкой или в смеси с сенсibilизатором, и поэтому больше критический размер зародыша алмазной фазы [13].

В достаточно мощной инициирующей ударной волне тротил полностью разлагается на метан, свободный углерод и другие фрагменты. Свободный углерод образует алмазную фазу, так как непосредственно за ударной волной давление максимально, а температура относительно невысока – условия благоприятны для образования алмаза, согласно фазовой диаграмме углерода. Далее в «химпике», который характерен для тротила и его смесей [23], давление падает, окисляется водород метана и растёт температура. В изменившихся условиях высвобождаемый углерод образует уже не алмазную фазу. (Возможно, что, например в ВВ

без «химпика», алмазной фазы будет образовываться больше, чем по схеме уравнений (8), (9).)

Алмазные и не алмазные частицы, достигнув достаточно больших размеров, теряют способность объединяться [24] и начинают образовывать конгломераты с приблизительно равномерным распределением углеродных фаз по объёму. В этих конгломератах содержание алмазной фазы может составлять около 82%, согласно (8). Но, так как алмазные частицы образовались ранее не алмазных, то они могли в заметной степени оказаться преимущественно в центре конгломератов. Не алмазные частицы – преимущественно ближе к поверхности конгломератов. Далее происходит частичное окисление углеродных конгломератов преимущественно с поверхности, что может в итоге несколько увеличить содержание алмазной фазы в свободном углероде тротила (более расчётных 82%).

Гексоген и октоген

Согласно приведённым выше результатам, гексоген и октоген в смеси с тротилом могут выделять углерод с содержанием алмазной фазы до 50%-70%. При этом механизм детонационного разложения может быть аналогичен рассмотренному выше для случая тротила – на метан и углерод. Однако в чистом виде при насыпной плотности температуры детонации в этих ВВ относительно высоки, больше кислорода, чем в тротиле и углерод окисляется при детонации преимущественно до СО (а не СО₂) и выхода свободного углерода в эксперименте практически нет. Поэтому результаты расчётов необходимо сравнивать с данными экспериментов для смесей гексогена и октогена с наполнителями, которые можно считать относительно инертными, не влияющими на начальные стадии детонационного разложения, но сохраняющими свободный углерод, выделяющийся из ВВ.

В качестве такового может быть рассмотрен эксперимент [10], в котором меченый изотопом ¹⁴С гексоген смешивался с сажой. Так как при параметрах детонации свободный углерод образует частицы, которые стремятся вырасти, а не рассеяться, то, следовательно, и частицы сажи должны сохраняться, практически не реагируя с ВВ. В [10] получено, что при детонации гексоген 6.1% своих углеродных атомов или 0.99% своей массы выделяет в алмазной фазе. С другой стороны гексоген, реа-

гируя независимо, согласно (1), может выделять свободного углерода 1.98% своей массы, что согласуется с данными [15] и части а) рис.2. Таким образом, содержание алмазной фазы в свободном углероде гексогена $D_{\text{RDX}}/C_{\text{RDX}}$ оказывается равным 50%, в соответствии с расчётом по (9).

Мелкозернистая смесь тротила и гексогена (или октогена)

Другой предельный случай – особо мелкозернистые ВВ и гомогенные смеси. Особенность такого ВВ заключается в том, компоненты ВВ могут практически полностью смешиваться в процессе детонации. Особенно быстро и глубоко в другое ВВ за счёт диффузии могут проникать отдельные малые атомы водорода.

Как предполагается выше, в инициирующей ударной волне молекулы тротила, гексогена и октогена разваливаются, образуя метан и выделяя свободный углерод. Но в гексогене и октогене соотношение числа атомов водорода и углерода выше ($N_{\text{H}}/N_{\text{C}}=6/3(8/4)$), чем в тротиле ($N_{\text{H}}/N_{\text{C}}=5/7$). Поэтому при перестроении связей водорода за счёт диффузии относительная концентрация атомов водорода вблизи границ раздела компонентов должна выравниваться. Выравнивается и концентрация атомов углерода. Поэтому углерод тротила образует больше метана, но меньше алмазной фазы, чем по уравнению (8). Гексоген и октоген наоборот образуют больше алмазной фазы, отдавая часть своего водорода в объёмы тротила. В гомогенных ВВ тротил и гексоген должны иметь близкое содержание алмазной фазы в собственном свободном углероде.

Согласно предложенному механизму, например в конденсированных продуктах детонации гомогенной смеси тротил – 40% масс., гексоген (или октоген) – 60% масс. содержание алмазной фазы D/C должно быть около 73%. Из части в) рис.2 видно, что приблизительно к этому значению и стремится содержание алмазной фазы в свободном углероде компонентов ВВ $D_{\text{HE}}/C_{\text{HE}}$ с уменьшением размеров частиц сенсibilизатора.

Крупнозернистая смесь тротила и гексогена (или октогена)

Выше были рассмотрены простые случаи однокомпонентных и мелкозернистых ВВ, когда неоднородностей состава нет или размер частиц ВВ заведомо меньше толщины диффузионного слоя и до окисления углерода проис-

ходит перемешивание образовавшихся на ранних стадиях углеродных частиц компонентов. В промежуточном случае крупнозернистых смесей взаимовлияние компонентов будет более сложным.

Предварительно следует отметить, что толщина диффузионного слоя увеличивается с уменьшением размеров диффундирующих частиц. Поэтому отдельные атомы, кластеры и небольшие фрагменты молекул ВВ будут проникать более глубоко в объёмы другого ВВ. Глубина диффузии зависит и от времени (последовательности) появления диффундирующих атомов и частиц.

Из части в) рис.2 видно, что $D_{\text{HE}}/C_{\text{HE}}$ – содержание алмазной фазы в углероде продуктов детонации тротила сначала растёт с уменьшением размера частиц сенсibilизатора до ≈ 100 мкм, затем почти не меняется. Выше такая зависимость была объяснена повышением интенсивности инициирующей ударной волны в микрообъёмах тротила. При этом увеличивается доля молекул тротила, распавшихся по схеме (8), ускоряется образование зародышей алмаза и, следовательно, увеличивается содержание алмазной фазы $D_{\text{TNT}}/C_{\text{TNT}}$ до максимально возможного (82%).

В углероде гексогена и октогена $D_{\text{HE}}/C_{\text{HE}}$ – содержание алмазной фазы сначала падает, затем возрастает почти в два раза. Из сопоставления частей б) и г) рис.2 следует, что первоначальное уменьшение содержания алмаза в углероде гексогена и октогена – $D_{\text{HE}}/C_{\text{HE}}$ с уменьшением размера частиц вызвано увеличением относительного выхода свободного углерода $C_{\text{HE}}/N_{\text{HE}}$ из этих ВВ при сохраняющемся относительном выходе алмазной фазы $D_{\text{HE}}/N_{\text{HE}}$. Такое увеличение выхода свободного углерода из гексогена и октогена объяснено выше выравниванием кислородного баланса вблизи границ компонентов ВВ.

Приблизительное постоянство выхода алмазной фазы $D_{\text{HE}}/N_{\text{HE}}$ из гексогена и октогена с уменьшением размеров частиц ВВ до ≈ 100 мкм может объясняться следующим механизмом. Выделяющиеся на ранних стадиях детонационного разложения метан и кислород гексогена (октогена) частично диффундируют в микрообъёмы тротила. Образовавшиеся более крупные частицы алмаза диффундируют медленнее. Поэтому в микрообъёмах гексогена и октогена может сложиться отношение концентраций углерода и кислорода такое, что

при дальнейшем частичном окислении свободного углерода в объёмах сенсibilизатора алмазной фазы останется приблизительно столько же, как и при раздельном реагировании гексогена и октогена.

К аналогичным результатам может привести и другой, протекающий параллельно предыдущему процесс. С уменьшением размеров частиц ВВ, в добавление к диффузии углерода в составе метана и кислорода, становится существенной и диффузия алмазных частиц в микрообъёмы тротила.

Однако, это происходит медленнее и на более поздней стадии. Поэтому в образующиеся углеродные конгломераты алмазные частицы из сенсibilизатора входят преимущественно в поверхностные слои. Тогда как диффундировавший ранее в составе метана и образовавший не алмазную фазу углерод сенсibilизатора распределился более равномерно по объёму конгломератов. Поэтому при последующем окислении углеродных конгломератов с поверхности в большей степени теряется алмазная фаза, уменьшая $D_{\text{HE}}/C_{\text{HE}}$ для гексогена и октогена. (Очевидно, что не исключены и другие механизмы, которые можно рассматривать.)

При размерах частиц в диапазоне от ≈ 100 мкм до ≈ 50 мкм оба этих процесса конкурируют с процессами смешения продуктов деструкции молекул компонентов ВВ, которые приводят ко всё большему усреднению рассматриваемых величин $C_{\text{HE}}/N_{\text{HE}}$, $D_{\text{HE}}/N_{\text{HE}}$ и $D_{\text{HE}}/C_{\text{HE}}$. В гомогенных смесях ВВ эти величины должны быть равны, если в детонационных процессах не сохраняются структурные особенности молекул ВВ.

В [5] приведены примеры, когда расчёты по типу (8), (9) с образованием метана и алмаза для ряда других исследованных углеродосодержащих ВВ и инертных веществ в ударных волнах дают близкие к экспериментальным значениям выходы алмазной фазы. Так в смеси с октогеном глицерин, аллиловый спирт, пропаргиловый спирт, аллиламин дают в эксперименте содержание алмазной фазы в собственном свободном углероде 33, 55, 65 и 42%, соответственно. Расчёт – 33, 50, 67 и 41%. Поэтому можно предположить, что и другие ВВ и инертные химические соединения состава $C_k H_l N_m O_n$ претерпевают аналогичные физико-химические трансформации в достаточно сильных ударных волнах.

Другие возможные механизмы детонации углеродсодержащих ВВ

Принципиально отличным может быть механизм детонации безводородных ВВ, например бензотрифуроксана ($C_6 N_6 O_6$). В таких ВВ нет стадии по типу уравнений (8), (9) и заведомого разделения углерода на алмазную и не алмазную фазы. Но начальной стадией также может быть выделение за фронтом инициирующей ударной волны углерода в алмазной фазе. Так как в составе молекул нет водорода, то процессы окисления начинаются с углерода через образование СО. На последующих стадиях часть кислорода входит в CO_2 и, следовательно, выделяется свободный углерод, но частично уже не в алмазной фазе, так как параметры среды изменились.

Обсуждение результатов

Как видно из хода зависимостей, приведённых на рис.2, влияние диффузии на процессы детонационного разложения ВВ существенно при размерах зёрен компонентов в несколько десятков микрон и менее. При размерах в сотни микрон и более эффект смешения несущественен. В промежуточном диапазоне при размерах в десятки-сотни микрон происходит частичное перемешивание на границах зёрен. Этот результат практически совпадает с выводом, сделанным в работе [16]. Здесь важно отметить, что только гидродинамическое, турбулентное перемешивание в гетерогенных ВВ, рассмотренное в [11], не приводит к предполагаемому выше 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, вызванный разностью масс изотопов ^{12}C и ^{13}C или ^{14}C . Однако, при ширине фронта сильной ударной волны порядка межатомного расстояния, как следует из оценок [25] и подтверждается расчётами методами молекулярной динамики, например в [26], этот фактор может быть существенным. В таком узком переходном слое атомы углерода разной массы могут приобретать различные поступательные скорости и разделяться, взаимодействуя по-разному с другими атомами. В чистом виде этот изотопный эффект может проявляться в постановке [9], где по положению в молекуле гексогена все атомы углерода

равноценны, но массы существенно различны (^{12}C и ^{14}C). Возможно, что вызванной этим эффектом ошибкой частично объясняется полученный выше расчётный уход «метки» в метильной группе от атомов углерода бензольного кольца тротила, преимущественно вошедших в состав алмазной фазы. Для более точной оценки величины изотопного эффекта необходимы специальные взрывные эксперименты с мечеными атомами. Что касается предложенного механизма детонации ВВ в целом, то его изотопный эффект качественно не меняет, в результатах расчётов меняется лишь оценка толщины диффузионного слоя. (В действительности эффект перемешивания компонентов может оказаться более существенным для среднезернистых ВВ.)

Полученные результаты следует сравнить с другими данными по механизму детонации ВВ, в частности, процессам образования частиц углерода в продуктах детонации.

Изломы в зависимости скорости детонации от плотности в углеродосодержащих ВВ объясняются выделением свободного углерода и образованием алмазной фазы в зоне химической реакции, заведомо до плоскости Чепмена-Жуге, в классической теории детонации Гриба – Зельдовича – Неймана – Дёринга. При этом первый излом связывается с началом образования алмазной фазы в зоне химической реакции, второй с завершением [22]. Аналогичным процессом объясняются и изломы на ударных адиабатах инертных органических соединений [19]. То есть для образования алмазной фазы нужна ударная волна, в ВВ инициирующая ударная волна, и не существенны протекающие позднее реакции с выделением тепла.

Образовавшиеся алмазные частицы первоначально имеют минимальный размер, затем растут, преимущественно через объединение [13]. Такой рост частиц приводит к относительно медленному выделению энергии и может продолжаться за плоскостью Чепмена-Жуге. У частиц минимального размера большая часть углеродных атомов находится в 2-3 поверхностных графитоподобных слоях, ядро алмазное [21].

С удалением от фронта доля атомов, включённых в алмазную решётку, растёт. Поэтому, например, при современных рентгеноструктурных исследованиях процесса детонационного образования алмазной фазы с применением синхротронного излучения может фиксироваться рост доли углеродных атомов,

включённых в алмазную решётку и на значительном расстоянии от детонационного фронта [1, 27].

Ещё один метод изучения кинетики выделения свободного углерода при детонации ВВ заключается в измерении электропроводности (например, [11] и приведённые там ссылки). Фиксируемое при этом относительно медленное падение электропроводности может объясняться, как и в предыдущем случае, уменьшением объёмной доли поверхностных графитоподобных хорошо проводящих атомов углерода.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты качественно не противоречат отмеченным данным по механизму детонации углеродосодержащих ВВ.

Выводы

В результате анализа полученных в экспериментах распределений меченых атомов углерода по продуктам детонации, последовательность основных стадий детонационного разложения индивидуальных ВВ и смесей типа тротил/гексоген или тротил/октоген с участием углерода представляется следующей:

1. Разложение молекул ВВ в инициирующей ударной волне с переходом углерода в метан и свободный углерод. Образование алмазной фазы, причем доля алмазной фазы в свободном углероде возрастает с ростом мощности ВВ.
2. Окисление водорода метана. Выделение освободившегося углерода и образование не алмазной фазы.
3. Формирование конгломератов из углеродных частиц.
4. Частичное окисление углеродных конгломератов с поверхности.
5. Дополнительные реакции с участием углерода в зависимости от изменения температуры и давления продуктов детонации.

В течение этих стадий происходит перемешивание компонентов ВВ за счёт диффузии, приводящей к более равномерному распределению отдельных атомов, молекул и рост углеродных частиц.

Структурные особенности молекул ВВ при детонации могут частично сохраняться.

Можно предположить, что механизм детонации и других ВВ состава $\text{C}_k\text{H}_l\text{N}_m\text{O}_n$ аналогичен предложенному выше.

Литература

1. Алешаев А. Н., Зубков П. И., Кулипанов Г. Н. и др. Применение синхротронного излучения для исследования детонационных и ударно-волновых процессов // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, №5. С. 104-113.
2. Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ. // Под ред. Р. Ф. Трунина. Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2001.
3. Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю., Титов В.М. Синтез алмаза при динамическом нагружении органических веществ // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303, №3. С. 625-627.
4. Воскобойников И. М. К превращению углеводородов за ударными фронтами // Химическая физика. 1986. Т. 5, №5. С. 697-701.
5. Анисичкин В. Ф. О механизме выделения углерода при детонационном разложении веществ // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, №5. С. 100-106.
6. 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.
7. 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.
8. 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. Тезисы докладов. Черногловка, 1992. С. 120-122.
9. 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.
10. 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.
11. 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 International Detonation Symposium. San Diego, 2002. P. 167-174.
12. Анисичкин В. Ф. Механизм детонации углеродосодержащих конденсированных взрывчатых веществ // Труды Межд. конф. VII Харитоновские тематич. научн. чтения. Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. С. 72-77.
13. 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.
14. 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.
15. Физика взрыва. 2-е изд. / Под ред. К. П. Станюковича. М.: Наука, 1975.
16. Митрофанов В. В., Титов В. М. О смешении продуктов детонации смесевых ВВ в зоне химических реакций // Тезисы докладов Межд. конф. IV Забабахинские научн. чтения. Снежинск, РФЯЦ-ВНИИТФ, 1995. С. 31.
17. Дрёмин А. Н. Открытия в исследовании детонации молекулярных конденсированных взрывчатых веществ в XX веке // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, №6. С. 31-44.
18. Анисичкин В. Ф. К расчёту ударных адиабат химических соединений // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, №5. С. 151-153.
19. Анисичкин В. Ф. Об особенностях ударно-волнового разложения и синтеза алмаза из ароматических соединений // 5 Всесоюзное совещание по детонации. Сб. докладов. Красноярск, 1991. Т. 1. С. 20-26.
20. Badziag P., Verwoerd W. S., Ellis W. P., Greiner N. R. Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite // Nature. 1990. V. 343. P. 244-245.
21. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003.
22. Першин С. В., Цаплин Д. Н. Динамические исследования детонационного синтеза плотных фаз вещества // V Всесоюзное совещание по детонации. Сборник докладов. Красноярск, 1991. С. 237-244.
23. 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 International Detonation Symposium. San Diego, 2002. P. 175-182.
24. Анисичкин В. Ф. Явление резонансной твёрдофазной коалесценции малых частиц

алмаза в продуктах взрыва // Химическая физика. 1993. Т. 12, №5. С. 605-608.

25. Анисичкин В. Ф. Ширина фронта ударной волны в конденсированной среде // Динамика сплошной среды. Новосибирск, ИГиЛ СО РАН, 1983. Вып. 62. С. 141-145.

26. 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.

27. Титов В. М., Прууэл Э. Р., Тен К. А. и др. Опыт применения синхротронного излучения для исследования детонационных процессов // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47, №6. С. 3-15.

MOLECULAR MECHANISM OF DETONATION OF ORGANIC HIGH EXPLOSIVES

V.F. Anisichkin

M.A. Lavrent'eva Institute of hydrodynamics SD RAS, 630090, Novosibirsk
avf@hydro.nsc.ru

Abstract

Under detonation of organic explosives and mixtures of inert organic substances with explosives the diamond phase of carbon can be formed. At that the amount and the content of diamond in explosion products can be different that it is possible to explain by decomposition of such substances in a shock wave at the initial stage on methane and free carbon in the diamond phase, and then oxidation of hydrogen of methane with separation of carbon in the non diamond phase. Such mechanism of detonation and shock wave decomposition of organic substances also explains results of experiments with carbon isotopes in structure of molecules of explosives when labeled atoms are distributed non regular essentially in various molecules of explosion products.

ОРГАНИКАЛЫҚ ЖАРЫЛҒЫШ ЗАТТАРДЫҢ ДЕТОНАЦИЯСЫНЫҢ МОЛЕКУЛАЛЫҚ МЕХАНИЗМІ

В. Ф. Анисичкин

М.А. Лаврентьев атындағы гидродинамика институты СО РАН, 630090, Новосибирск
avf@hydro.nsc.ru

Аннотация

Органикалық жарылғыш заттардың және инертті органикалық заттардың жарылғыш заттармен детонациясы кезінде көміртегінің алмазды фазасы құрылуы мүмкін. Бұл жағдайда жану өнімдерінде алмаздың пайыздық үлесі әр түрлі болуы мүмкін. Оны келесідей түсіндіруге болады: бастапқы сатысында жарылыс толқынында метан мен бос көміртек алмаз фазасында ыдырайды, сосын метанның сутегі көміртекті алмазды емес фазада шығарады. Мұндай жарылыс механизмі және соққы-толқынды органикалық заттардың ыдырауы, сондай-ақ жарылғыш молекулалардың көміртегі изотоптарымен эксперименттердің нәтижелерін түсіндіреді.