

СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ ИЗ СПЛАВОВ ТРОТИЛА С ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ НИТРАМИНАМИ

Н. В. Козырев, С. В. Сысолятин, Г. В. Сакович

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, 659322 Бийск, ipcetadm@yourline.ru

Экспериментально исследован процесс синтеза ультрадисперсных алмазов из сплавов тротила с новыми полициклическими нитраминами. Использование нитраминов с кислородным балансом, меньшим, чем у гексогена, способствует повышению выхода ультрадисперсных алмазов. Показано, что увеличение дисперсности сенсibilизатора в сплавах с тротилом приводит к росту количества получаемых алмазов.

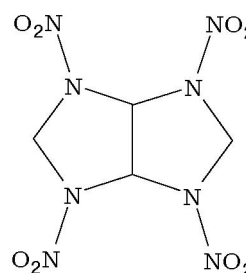
Ключевые слова: детонационный синтез, ультрадисперсный алмаз.

В настоящее время для получения ультрадисперсных алмазов (УДА) при детонации взрывчатых веществ (ВВ) используются смеси тротила с более мощными ВВ — сенсibilизаторами. Это объясняется доступностью тротила, безопасностью в обращении, возможностью изготовления зарядов различными методами и рядом других причин. Добавление сенсibilизаторов к ТНТ вызвано необходимостью повышения детонационных характеристик, поскольку использование чистого тротила в связи с его относительно низкими параметрами детонации приводит к небольшому выходу УДА. Наиболее полно в этой связи исследовано применение в качестве сенсibilизаторов гексогена, октогена, тэна, для которых определено оптимальное содержание в смеси [1–3].

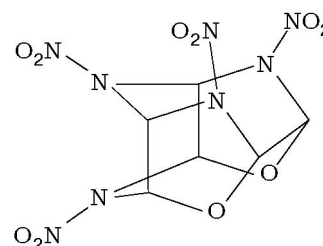
Экспериментально показано, что наибольший выход УДА (в 3–4 раза превышающий выход УДА из чистого ТНТ) достигается при содержании сенсibilизатора 40 ÷ 50 %. При этом основное количество алмазных частиц образуется из углерода, входящего в состав молекул тротила. Синтез УДА из углерода сенсibilизатора существенно меньше [4, 5], что сказывается на суммарном количестве полученных алмазов. Поэтому для повышения выхода УДА представляется важным исследовать процесс синтеза из смеси тротила с другими сенсibilизаторами, различающимися структурой и свойствами.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе исследований использовались следующие ВВ:



2,4,6,8-тетранитро-2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октан (БЦО)



4,8,10,12-тетранитро-2,6-диока-4,8,10,12-тетраазатетрацикло(5,5,0,0^{3,11},0^{5,9})додекан (Аврора)

Характеристики БЦО (C₄H₆O₈N₈):
максимальная плотность

$$\rho_{\max} = 1.87 \text{ г/см}^3,$$

энтальпия образования

$$\Delta H_{f,289.15}^0 = 585.8 \text{ кДж/кг},$$

скорость детонации

$$D_0 = 8.7 \text{ км/с при плотности } \rho_0 = 1.77 \text{ г/см}^3.$$

Использовался продукт со средним ситовым размером кристаллов 140 мкм.

Характеристики Авроры ($C_6H_6O_{10}N_8$):

$$\rho_{\max} = 2.02 \text{ г/см}^3,$$

$$\Delta H_{f,289.15}^0 = -203.3 \text{ кДж/кг},$$

$$D_0 = 8.68 \text{ км/с при } \rho_0 = 1.96 \text{ г/см}^3.$$

Для изготовления зарядов применялся продукт с двумя размерами частиц: крупнокристаллический (250 ÷ 350 мкм) и высокодисперсный (9 мкм), полученный разложением диметилформамидного комплекса.

Следует отметить следующие особенности данных ВВ. БЦО и Аврора — вещества, по мощности близкие к октогену, но в отличие от последнего содержат в структуре связанные друг с другом атомы углерода (в структуре молекулы октогена связи С—С отсутствуют).

Методика проведения экспериментов и анализа полученных конденсированных продуктов взрыва подробно описана в работе [3]. Во всех случаях использовались литые заряды диаметром 38 мм, массой 100 г. Подрыв зарядов осуществлялся промежуточным детонатором (таблетка прессованного гексогена диаметром 20 мм, массой 8 г) во взрывной камере объемом 0.175 м³ в среде азота с начальным давлением 0.8 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке приведены зависимости выходов конденсированного углерода, УДА и доли УДА в конденсированном углероде от состава сплавов ТНТ/БЦО.

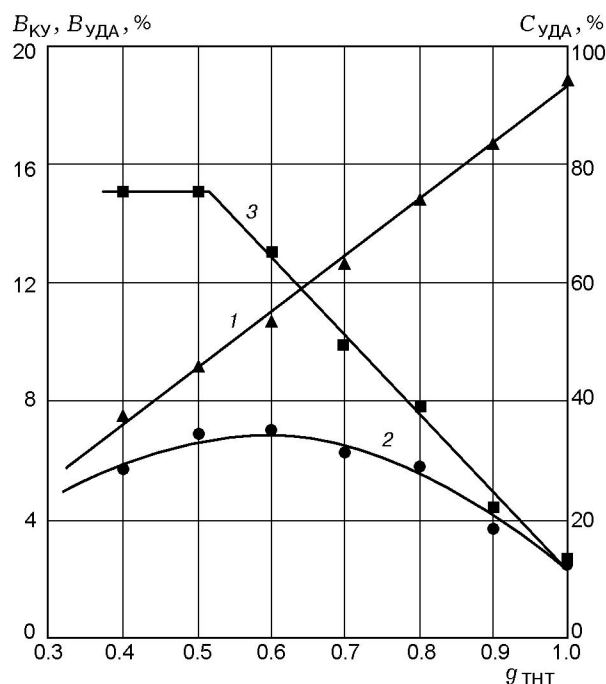
Как и для других нитраминов (гексогена, октогена [3]), наблюдается линейная зависимость выхода конденсированного углерода ($B_{КУ}$) от содержания тротила в смеси. Обработкой экспериментальных точек по методу наименьших квадратов для сплавов ТНТ/БЦО получена зависимость

$$B_{КУ} = A + Bg_{ТНТ},$$

$$A = -0.28 \%, \quad B = 18.89 \%,$$

где $g_{ТНТ}$ — массовая доля тротила в смеси.

Для чистого тротила ($g_{ТНТ} = 1$) определенное по этой формуле значение $B_{КУ} =$



Зависимости выходов конденсированного углерода (1), УДА (2) и доли УДА в конденсированном углероде (3) от массового содержания тротила в сплавах с БЦО

18.61 % хорошо согласуется с результатом для ТНТ 18.7 %, полученным при тех же условиях подрыва [3]. Данные для смеси ТНТ/БЦО также хорошо описываются линейной зависимостью $B_{КУ}$ от максимального выхода углерода, полученной для ряда смесевых ВВ:

$$B_{КУ} = -5.13 + 0.84B_{КУ}^{\max},$$

где $B_{КУ}^{\max} = \mu_C[a - (c - b/2)/2]/m_0$, μ_C — атомная масса углерода, m_0 — масса заряда ВВ общей формулы $C_aH_bO_cN_d$.

Характер зависимости доли алмазной фазы в конденсированном углероде ($C_{УДА}$) от состава сплавов ТНТ/БЦО аналогичен сплавам тротила с гексогеном (ТГ) и тротила с октогеном (ТО). С увеличением содержания БЦО до 50 ÷ 55 % значение $C_{УДА}$ растет, затем рост прекращается. Сплавы ТНТ/БЦО (50/50) и ТНТ/БЦО (40/60) характеризуются примерно одинаковым содержанием алмазов в конденсированном углероде. Следует отметить, что оно заметно выше, чем для сплавов ТГ и ТО близкой дисперсности (65 ÷ 67 %), и достигает для БЦО 75 %.

Выход УДА ($B_{УДА}$) из сплавов ТНТ/БЦО максимален при содержании БЦО 40 ÷ 50 %,

Результаты экспериментов по синтезу УДА

| ВВ | ρ_0 , г/см ³ | $V_{КУ}$, % | $V_{УДА}$, % | $C_{УДА}$, % |
|----------|------------------------------|--------------|---------------|---------------|
| ТА-70 | 1.70 | 14.37 | 7.64 | 53.24 |
| ТА-60 | 1.71 | 13.88 | 7.98 | 57.52 |
| ТО-70 | 1.67 | 13.25 | 6.72 | 50.70 |
| ТО-60 | 1.69 | 11.55 | 6.82 | 59.03 |
| ТА-70(в) | 1.67 | 14.30 | 9.28 | 64.94 |
| ТА-60(в) | 1.73 | 13.76 | 9.19 | 66.77 |
| ТА-50(в) | 1.77 | 11.35 | 8.40 | 74.02 |

что совпадает с аналогичными данными для сплавов ТГ, ТО. Значение максимального выхода УДА при использовании БЦО несколько меньше, чем для смесей ТГ, ТО, что объясняется его большим кислородным балансом.

Экспериментальные данные по синтезу УДА из сплавов тротила с Авророй (ТА) приведены в таблице. Там же для сравнения приведены результаты экспериментов для смесей ТО с близкой дисперсностью сенсibilизатора (цифра в обозначении ВВ соответствует количеству тротила в смеси, индексом (в) помечены составы с использованием высокодисперсной Авроры, смеси без индекса изготовлены из крупнокристаллических продуктов).

Сравнение данных для сплавов ТА и ТО (для крупнокристаллических сенсibilизаторов) показывает больший выход конденсированного углерода для составов с Авророй, что объясняется несколько меньшим кислородным балансом этого ВВ. В связи с тем, что значения $C_{УДА}$ для смесей с равным содержанием сенсibilизатора примерно одинаковы, наблюдается заметно больший выход алмазов при подрыве сплавов ТА. Вероятнее всего, это связано с синтезом дополнительных количеств алмазной фазы из Авроры, что может объясняться наличием в ее структуре, как и в БЦО, связанных друг с другом атомов углерода.

Отдельно следует остановиться на влиянии дисперсности сенсibilизатора. Значительное уменьшение размера кристаллов Авроры (более чем в 20 раз) практически не влияет на значение $V_{КУ}$, в то время как $C_{УДА}$ и $V_{УДА}$ существенно возрастают. Влияние дисперсности сенсibilизатора на выход УДА в смесевых гетерогенных ВВ, обнаруженное в работе [5], для сплавов ТО носит, по-видимому, общий характер. При одинаковой энергетиче-

ской мощности исходных смесевых ВВ независимость выхода конденсированного углерода от дисперсности сенсibilизатора указывает на примерно равные условия термодинамического равновесия в газовой фазе, а в случае неравновесия — на одинаковые кинетические механизмы и скорости проходящих реакций. Это вытекает из того, что существенное изменение параметров P , T привело бы к перераспределению соотношения газовых молекул (главным образом, CO_2 , CO , H_2O) в соответствии с известными правилами и, следовательно, к изменению количества конденсированного углерода в продуктах взрыва. В то же время изменение фазового состояния конденсированного углерода в сторону увеличения доли алмазной фракции, по-видимому, связано с отсутствием фазового равновесия в конденсированных продуктах в точке Чепмена — Жуге. Это указывает на важность учета процессов, происходящих в зоне химических реакций детонационной волны на границе поверхностей раздела различных компонентов в смесевых гетерогенных ВВ.

Итак, в данной работе исследован процесс получения УДА из сплавов тротила с полициклическими нитраминами — БЦО и Авророй. Их поведение в процессе детонационного синтеза подтверждает закономерности, полученные при синтезе алмазов из смесей ТНТ с другими представителями класса нитраминов — октогеном и гексогеном. Применение полициклических нитраминов с кислородным балансом, меньшим, чем у гексогена, приводит к повышению выхода алмазной фазы и может быть перспективным при промышленном производстве УДА.

Показано, что влияние дисперсности сенсibilизатора на синтез алмазов из смесевых гетерогенных ВВ, по крайней мере при использовании в таком качестве класса нитраминов, носит общий характер. Рост дисперсности сенсibilизатора приводит к повышению выхода УДА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лямкин А. И., Петров Е. А., Ершов А. П. и др. Получение алмазов из взрывчатых веществ // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302, № 3. С. 611–613.
2. 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.

3. **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.
4. **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.
5. **Козырев Н. В., Сакович Г. В., Сен Чел Су и др.** Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов // V Всесоюз. совещание по детонации: Сб. докл. Красноярск, 1991. Т. 1. С. 176–179.

Поступила в редакцию 26/VII 2005 г.
