

СИНТЕЗ НАНОАЛМАЗА ПРИ ДЕТОНАЦИИ ЗАРЯДОВ ТНТ/CL-20

М.В. Казутин, Н.В. Козырев, Е.А. Петров, М.В. Комарова

Приводятся результаты экспериментальной оценки скорости детонации и выхода наноалмаза при детонации литых и прессованных зарядов смеси тротила (ТНТ) и гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20) в массовых соотношениях ТНТ/CL-20 70/30 и 60/40.

Ключевые слова: детонация, скорость детонации, детонационный наноалмаз, CL-20, тротил.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени получение наноалмазов (НА) детонационным способом освоено промышленностью и реализовано в виде ряда однотипных технологических схем: взрыв – сбор конденсированных продуктов (шихты) – выделение и очистка алмазной фазы [1, 2]. Синтез осуществляется в герметичных камерах в инертной охлаждающей среде при взрыве зарядов, обогащенных углеродом – в основном, сплавов тротила с более мощными взрывчатыми веществами (ВВ). Наилучшие результаты по выходу НА (до 10–12 % от массы заряда) получены при взрывании удлиненных зарядов состава тротил-гексоген (ТГ) при содержании гексогена около 40 % в условиях водяного охлаждения продуктов детонации [1–3]. НА находят применение в машиностроении, каталитической химии, медицине и ряде других областей, число которых в последнее время увеличивается.

В зависимости от состава ВВ, массы и формы заряда, условий взрывания свойства НА могут радикально различаться. Исследования процессов детонационного синтеза имеют прикладное значение, представляя также и научный интерес, поскольку количество образованной алмазной фазы связано с параметрами детонационной волны.

Настоящая работа посвящена исследованию детонационного синтеза НА при взрывании композиций гексанитрогексаазаизовюрцитана (CL-20) с тротилом (ТНТ).

Известно, что CL-20 способен к взаимодействию с тротилом в растворах и расплавах с образованием сокристаллизатов, состав и природа которых на настоящий момент времени недостаточно изучены и являются темой научной дискуссии [4–6]. С другой стороны, прямое взаимодействие сухих порошков CL-20 и ТНТ практически исключено, что обуславливает актуальность сравнения способности к синтезу НА композиций, изготовленных разными способами: холодным прессованием и литьем.

Исследовались прессованные и литые составы ТНТ/CL-20 в соотношениях 30/70 и 40/60 % масс., что обусловлено с одной сторо-

ны, возможностью сравнения выхода НА с хорошо изученными составами ТНТ/гексоген и ТНТ/октоген аналогичных массовых соотношений, а с другой – обеспечением «запаса» технологичности плава ТНТ/CL-20, литьевые свойства которого сохраняются до содержания CL-20 в тротиле не более 50 % масс. [4].

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ

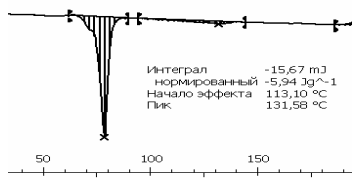
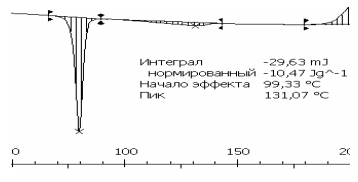
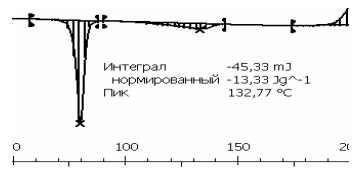
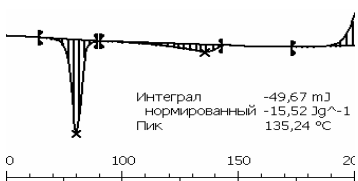
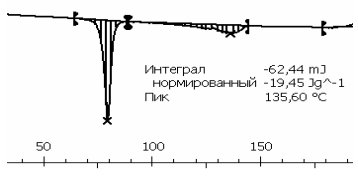
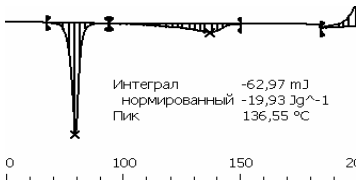
Для изготовления зарядов использовался CL-20 ϵ -модификации [7] со средним размером частиц около 120 мкм.

До изготовления литых зарядов проведены практические исследования технологичности композиций – в расплав тротила, разогретый до температуры 91 ± 1 °С помещалась навеска CL-20, смесь термостатировалась 90 минут при периодическом перемешивании. Из расплава на разных временных интервалах отбирались пробы и исследовались методом дифференциально-сканирующей калориметрии (DSC) на приборе DSC 822^E производства фирмы Mettler Toledo в среде азота с использованием навесок 3–4 мг при скорости нагрева 25 °С/мин. Первая проба (0 мин) отобрана после полного смачивания кристаллов CL-20 и стабилизации температуры на заданном уровне, на что потребовалось около 2-х минут. В таблице 1 представлены вырезки из кривых DSC и описаны изменения консистенции расплава ТНТ/CL-20 30/70 %.

Для всех проб регистрируются однотипные эндотермические эффекты: первый при температуре около 80 °С, свидетельствующий о присутствии в системе несвязанного тротила; второй – растянутый в диапазоне от 90 до 145 °С с пиком при температуре около 135 °С, соответствующий плавлению и/или разложению сокристаллизата ТНТ/CL-20 [6]. Количественное значение второго эндотермического эффекта растет в течение времени выдержки и стабилизируется на величине около 19,5–20,0 Дж/г по прошествии 45 минут. В это же время прекращаются изменения консистенции расплава. Охлаждение и повторное плавление композита не изменяет картины, зафиксированной на 45-й минуте выдержки.

СИНТЕЗ НАНОАЛМАЗА ПРИ ДЕТОНАЦИИ ЗАРЯДОВ ТНТ/CL-20

Таблица 1 – Изменения состояния расплава ТНТ/CL-20 70/30 в зависимости от времени выдержки t при температуре 91 ± 1 °C

t , мин	DSC-кривая пробы	Консистенция расплава
0	 <p>Интеграл -15,67 мДж нормированный -5,94 Дж⁻¹ Начало эффекта 113,10 °C Пик 131,58 °C</p>	До 4-й минуты смесь представляет собой мутную подвижную жидкость, в которой кристаллы CL-20 (~120 мкм) практически неразличимы
4	 <p>Интеграл -29,63 мДж нормированный -10,47 Дж⁻¹ Начало эффекта 99,33 °C Пик 131,07 °C</p>	В интервале 4–7 минут смесь быстро густеет
7	 <p>Интеграл -45,33 мДж нормированный -13,33 Дж⁻¹ Пик 132,77 °C</p>	Представляет собой кашеобразную субстанцию со свойствами тиксотропной жидкости – при перемешивании приобретает подвижность
15	 <p>Интеграл -49,67 мДж нормированный -15,52 Дж⁻¹ Пик 135,24 °C</p>	Примерно до 40-й минуты смесь постепенно теряет тиксотропные свойства, приобретая консистенцию вязкой суспензии
45	 <p>Интеграл -62,44 мДж нормированный -19,45 Дж⁻¹ Пик 135,60 °C</p>	
90	 <p>Интеграл -62,97 мДж нормированный -19,93 Дж⁻¹ Пик 136,55 °C</p>	Начиная с 40-й минуты не претерпевает видимых изменений. После кристаллизации и повторного расплавления имеет аналогичную консистенцию

Аналогичные термические эффекты регистрируются и в пробах, отобранных из расплава, содержащего 40 % CL-20. Однако повышение содержания CL-20 изменяет состояние расплава: начиная примерно с 4-й минуты термостатирования смесь густеет и далее не меняет своей консистенции, не об-

ладая при температуре 91 ± 1 °C достаточной для свободного литья подвижностью. При температуре около 100 °C литье становится возможным, однако вязкость плава остается выше, чем композиции ТНТ/CL-20 30/70 при меньшей температуре.

Таким образом, стабилизация химиче-

ского состояния композиции при температуре 91 ± 1 °С достигается за время около 45 минут. Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [4], в которой описаны аналогичные превращения расплава ТНТ/CL-20 50/50 и установлено, что при температуре 95–97 °С для завершения процессов сокристаллизации требуется не менее 20–25 минут.

Экзотермическое разложение расплава начинается при температуре около 190 °С, тогда как для CL-20 эта температура имеет значение 235 °С, для тротила – около 310 °С. Таким образом, термическая стойкость композиции по сравнению с исходными компонентами несколько снижается, но остается на достаточном для практической переработки уровне.

Для отвержденного плава ТНТ/CL-20 40/60 установлена чувствительность к механическим воздействиям: нижний предел чувствительности к трению по ГОСТ Р 50835 составил 3800 кгс/см^2 , нижний предел чувствительности к удару по ГОСТ 4545 при грузе 10 кг 240 мм, что не превышает уровень штатных ВВ – октогена и гексогена.

Таким образом, переработка плава в заряды возможна как с точки зрения технологичности, так и с точки зрения безопасности.

Изготовление литых зарядов осуществлялось следующим образом: в расплав тротила помещалась расчетная навеска CL-20, смесь выдерживалась около 45 минут, после чего сливалась порциями по 5–7 г в разъемную полипропиленовую оснастку внутренним диаметром около 25 мм с «каналообразователями» – полимерными стержнями, формирующими в заряде поперечные каналы диаметром около 1 мм для установки ионизационных датчиков. Каждая порция выдерживалась до частичной

кристаллизации композиции по периферии, после чего сливалась следующая и далее, до формирования заряда массой около 110 г. После охлаждения до комнатной температуры заряд освобождался от оснастки.

Прессованные заряды набирались из шашек диаметром 25 и высотой 10 мм, изготовленных глухим прессованием механической смеси порошков ТНТ (размер частиц менее 100 мкм) и CL-20 давлением около 350 МПа.

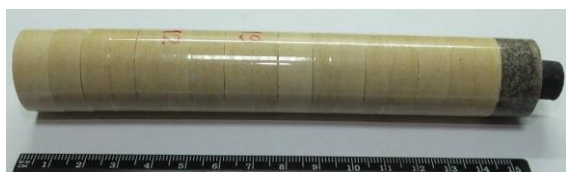
Плотность литых зарядов и прессованных шашек определялась гидростатическим взвешиванием на весах с погрешностью плюс минус 1 мг.

Вид прессованного и литого заряда представлен на рисунке 1.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Взрывания проводились в герметичной камере объемом 200 л, заполненной азотом под давлением 8 атм. Заряд подвешивался по центру камеры на капроновой нитке и инициировался от октогенсодержащей шашки массой 10 г (собственная скорость детонации шашки около 7700 м/с). Скорость детонации измерялась ионизационным способом на двух базах, расстояние от плоскости инициирования до первого датчика 55 мм, интервал между датчиками составлял 25–26 мм.

После взрыва и выдержки продуктов в течение 30 мин давление в камере медленно сбрасывалось и количественно собиралась шихта. На сите с размером ячеек 1 мм отделялись фрагменты оболочки детонатора, проводов и т.п., затем шихта высушивалась при температуре 100 °С под вакуумом до постоянной массы.



а)



б)

Рисунок 1 – Прессованный в составе с системой инициирования (а) и литой (б) заряды ТНТ/CL-20 (70/30)

От собранной шихты отбиралась проба массой около 5 г на аналитическое определение содержания НА по методу, описанному в [8]: проба обрабатывалась смесью концентрированных серной и хлорной кислот при температуре 160–200 °С, в результате чего удалялись неалмазные примеси; промывалась, высушивалась и взвешивалась. Термо-

гравиметрическим анализом (TGA) на приборе TGA 851^E фирмы Mettler Toledo определялась температура начала окисления НА в среде воздуха при исследовании навесок около 10 мг при скорости нагрева 10 °С/мин.

Адсорбционным методом БЭТ определялась удельная поверхность НА.

**РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И
ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Характеристики зарядов и результаты экспериментов представлены в таблице 2.

В таблице 3 приведены детонационные

параметры исследованных смесей, рассчитанные с использованием уравнения состояния ВКВ-NV [9] в предположении образования алмаза в продуктах. Для алмаза использовалось уравнение состояния Коуэна с параметрами, предложенными в статье [10].

Таблица 2 – Характеристики зарядов и результаты экспериментов

Характеристика	Заряды ТНТ/CL-20 (60/40)			
	Литые, №		Прессованные, №	
	1	2	1	2
Теоретическая плотность состава ρ_T^{*1} , г/см ³	1,794			
Масса заряда, г	100±1			
Плотность заряда ρ , г/см ³ Степень уплотнения ρ/ρ_T	1,719	1,727	1,725 (1,708–1,741) ^{*2} 0,96 (0,95–0,97)	
Скорость детонации, м/с	7440±100	7550±50	7467±100	7480±80
Масса собранной шихты, % ^{*3}	–	14,0	11,8	12,5
Содержание НА: относительно массы шихты, % относительно массы заряда, %	–	74,3 10,4	–	74,3 9,3
Температура начала окисления НА, °C ³	–	521	–	548
Удельная поверхность НА Суд, м ² /г	–	398	–	360
	Заряды ТНТ/CL-20 (70/30)			
	Литые, №		Прессованные, №	
	1	2	1	2
Теоретическая плотность состава ρ_T^{*1} , г/см ³	1,758			
Масса заряда, г	107,8	113,9	121,1	120,9
Плотность заряда ρ , г/см ³ Степень уплотнения, ρ/ρ_T	1,711 0,97	1,712 0,97	1,706 (1,704–1,708) ^{*2} 0,97	
Скорость детонации, м/с	7465±90	7450±80	7370±40	7410±40
Масса собранной шихты, % ^{*3}	13,6	13,5	13,3	13,8
Содержание НА: относительно массы шихты, % относительно массы заряда, %	64,0 8,7	60,0 8,1	66,6 8,9	68,0 9,4
Температура начала окисления НА, °C	–	510	–	525
Примечания: ¹ – теоретическая плотность рассчитана по принципу аддитивности на основе плотностей компонентов: тротил 1,66 г/см ³ , CL-20 – 2,04 г/см ³ ; ² – средняя плотность и разброс плотностей прессованных шашек; ³ – от массы заряда				

Таблица 3 – Расчетные детонационные характеристики изученных смесей

ВВ	ρ , г/см ³	D , м/с	P , кбар	T , К	m_{KV} , %
ТНТ/CL-20 60/40	1,725	7607	249	3798	10,32
	1,727	7613	250	3798	10,33
ТНТ/CL-20 70/30	1,706	7393	233	3715	12,44
	1,711	7410	234	3714	12,49

Данные таблицы 3 показывают, что давление и температура исследованных смесей

находятся в области термодинамической устойчивости алмазной модификации на фазо-

вой диаграмме углерода [11]. Сравнение экспериментальных и расчетных значений скорости свидетельствует о практически идеальном режиме детонации (отклонение не превышает 1,8 %). Данные по выходу конденсированных продуктов близки к соответствующим расчетным величинам (несколько большее их количество в эксперименте объясняется наличием мелких фрагментов остатков детонатора, проводов подвески и ионизационных датчиков).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы смесевые заряды на основе тротила и CL-20, как литые, так и прессованные. Тротил при плавлении образует сокристаллизат с CL-20, образование которого завершается через 45 мин. после смешения при температуре 91 °С. Образование сокристаллизата не влияет на скорость детонации, которая в пределах погрешности эксперимента одинакова для литых и прессованных зарядов. Сравнение с результатами расчетов свидетельствует о том, что для безоболочных зарядов диаметром 25 мм из смеси ТНТ/ CL-20 достигается практически идеальный режим детонации.

Результаты экспериментов по детонационному синтезу НА показывают, что смесь, содержащая 40 % CL-20, дает несколько больший выход алмазов, чем смесь с 30 % CL-20. Сравнение с выходом НА из сплавов ТНТ/октоген [12], при использовании сенсibilизаторов (CL-20 и октогена) примерно одинаковой дисперсности, указывает на несколько больший выход при использовании CL-20. Следует отметить, что при использовании октогена с размером частиц ~9 мкм, сплав ТНТ/октоген 70/30 обеспечивает выход НА 11,2 %, при этом содержание НА в КУ достигает 81,5 %. Исходя из более высокого детонационного давления CL-20 по сравнению с октогеном, следует ожидать превышения этих результатов при использовании высокодисперсного CL-20.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сакович, Г. В. Детонационные наноалмазы. Синтез. Свойства. Применение / Г. В. Сакович, А. С. Жарков, Е. А. Петров // Наука и технологии в промышленности. – 2011. – № 4. – С. 53–61.
2. Даниленко, В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом / В. В. Даниленко. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.
3. Козырев, Н. В. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов из смесей тротила с гексогеном, октогеном и тэном / Н. В. Козырев, Е. С. Голубева // Физика горения и взрыва. – 1992. – № 5. – С. 119–123.

4. Попок, В. Н. Исследование сокристаллизатов на основе гексанитрогексаазаизовюрцитана и тринитротолуола, полученных различными методами / В. Н. Попок, Н. В. Бычин, Н. И. Попок // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30, № 4. – С. 84–92.

5. Комаров, В. Ф. Исследование растворимости ϵ -CL-20 в тротиле / В. Ф. Комаров, П. И. Калмыков, Н. В. Бояринова, К. А. Сидоров // Ползуновский вестник. – 2010. – № 4-1. – С. 85–88.

6. Bolton, O. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal / O. Bolton, A. J. Matzger // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – № 50. – P. 8960–8963.

7. Сысолятин, С. В. Методы синтеза и свойства гексанитрогексаазаизовюрцитана / С. В. Сысолятин, А. А. Лобанова, Ю. Т. Черникова, Г. В. Сакович // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 8. – С. 830–838.

8. Петров, Е. А. Исследование ТАТБ для детонационного синтеза наноалмазов / Е. А. Петров, К. С. Барабошкин, Н. В. Бычин и др. // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. VI Ставеровские чтения: Труды научно-технической конференции с международным участием. 9–12 сентября 2012 г, Бийск. – Сиб. федер. ун-т, 2012. – С. 14–15.

9. Kozyrev, N. V. Reparametrization of the BKW equation of state for CHNO explosives which release no condensed carbon upon detonation / N. V. Kozyrev // *Central European Journal of Energetic Materials.* – 2015. – Vol. 12, № 4. – P. 651–669.

10. Губин, С. А. Влияние формы и размера кристаллов алмаза и графита на фазовое равновесие углерода и параметры детонации / С. А. Губин, В. В. Одинцов, В. И. Пепекин, С. С. Сергеев // Химическая физика. – 1990. – Т. 9, № 3. – С. 401–417.

11. Bundy, F. P. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 / F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. K. Mao, A. F. Goncharov // *Carbon.* – 1996. – Vol. 34, № 2. – P. 141–153.

12. Козырев, Н. В. Влияние дисперсности октогена на синтез наноалмазов в детонационных волнах / Н. В. Козырев, Б. В. Ларионов, Г. В. Сакович // Физика горения и взрыва. – 2008. – Т. 44, № 2. – С. 79–83.

Казутин Максим Владимирович, к.т.н.,
Институт проблем химико-энергетических технологий (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск Алтайского края), e-mail: iphet@rambler.ru, тел.: 8-(3854)-30-14-33.

Козырев Николай Владимирович, д.т.н.,
Институт проблем химико-энергетических технологий (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск), e-mail: kozyrev@ipcet.ru, тел.: 8-(3854)-30-58-05.

Петров Евгений Анатольевич, д.т.н., профессор, Бийский технологический институт (БТИ АлтГТУ, г. Бийск Алтайского края), e-mail: isf@bti.secna.ru, тел.: 8-(3854)-30-59-22.

Комарова Марина Витальевна, к.ф.-м.н.,
Институт проблем химико-энергетических технологий (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск Алтайского края), e-mail: mv10mv@mail.ru, тел.: 8-(3854)30-59-71.