

**В. Ю. Долматов^{1,*}, А. А. Малыгин², А. О. Дорохов³,
А. С. Козлов¹, В. А. Марчуков¹, В. Г. Суцев¹,
V. Myllymäki⁴, A. Vehanen⁴**

¹Федеральное государственное унитарное предприятие

“Специальное конструкторско-технологическое бюро

“Технолог”, г. Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический

институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

³АО “Завод “Пластмасс”, г. Копейск, Челябинская область,

Россия

⁴Carbodeon Ltd. Oy, г. Вантаа, Финляндия

*diamondcentre@mail.ru

Разработка процесса получения детонационных наноалмазов с использованием тетрила и бинарных композиций на его основе

Разработана технология получения детонационных наноалмазов (ДНА) из индивидуальных соединений (тетрил, пикриновая кислота) и бинарных составов с содержанием тетрила ≥ 50 % (по массе), достигнут выход ДНА до 7,5 % (по массе). Найдены основные закономерности зависимости выхода ДНА от содержания тетрила с тротилом, гексогеном, пикриновой кислотой. Определены зависимость содержания ДНА в алмазной шихте от состава взрывчатого вещества и давления в плоскости Чепмена-Жуге.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы (ДНА), тетрил, пикриновая кислота, тротил, гексоген, чувствительность к внешним воздействиям ВВ, бинарные заряды, бронировка заряда, давление Чепмена-Жуге, дифрактограмма.

ВВЕДЕНИЕ

Детонационный синтез наноалмазов (ДНА) привлекает производителей внешней простотой процесса: заряд взрывчатого вещества (ВВ) подрывают в практически пустой камере, используют минимальное количество аппаратуры, процесс синтеза осуществляется мгновенно; получаемый углеродсодержащий продукт (алмазная шихта, (АШ)) относительно легко, в одну стадию, подвергается химической очистке.

На самом деле на процесс синтеза ДНА влияет значительное число управляющих факторов: состав заряда ВВ и его удельная мощность, его кислородный баланс, плотность заряда, мощность индуцирующего импульса, место инициирования, форма заряда, состав и теплоемкость газовой среды во взрывной камере, соотношение массы заряда и объема камеры, бронировка (оболочка) заряда ВВ и ее состав.

Состав заряда ВВ является главным условием для успешного синтеза ДНА. Эмпирическим путем и многолетней практикой было установлено, что

© В. Ю. ДОЛМАТОВ, А. А. МАЛЫГИН, А. О. ДОРОХОВ, А. С. КОЗЛОВ, В. А. МАРЧУКОВ, В. Г. СУЦЕВ,

V. MYLLYMÄKI, A. VEHANEN, 2020

оптимальным составом является смесь тротила и гексогена в массовом соотношении близком к 1:1 [1, 2].

Тем не менее, из-за постоянного удорожания и тротила и, особенно, гексогена актуальным является расширение сырьевой базы ВВ для указанного процесса. Исследователи за последние 30 лет опробовали практически все известные промышленные и опытные ВВ как в индивидуальном, так и в смеси в состоянии, использовали множество органических добавок к заряду ВВ [3–7]. Однако данных по альтернативе смеси тротила и гексогена (ТГ) в литературе по-прежнему, практически, не представлено.

Важной задачей также является повышение выхода ДНА. В процессе детонационного разложения ВВ ДНА образуются при реализации необходимых термодинамических и кинетических параметров в зоне химических реакций. Их последующее сохранение достигается охлаждением при разлете продуктов детонации (ПД) в инертной по отношению к углероду среде. Потери ДНА при разлете ПД из-за графитизации и участия во вторичных реакциях могут быть значительными. Затраты на дальнейшую химическую очистку полученных продуктов приводят к существенному повышению себестоимости (до 2/3) ДНА [1].

При значительном содержании ДНА в АШ необходимость химической очистки от неалмазного углерода в большинстве случаев отпадает [1, 2]. АШ с содержанием ДНА более 50 %¹ можно использовать вместо ДНА в гальванике, полимерной химии (АШ более равномерно, чем ДНА, распределяется по полимерной матрице), в маслах и смазочных композициях (как правило, используют только АШ) [1, 2].

Наличие большого количества конверсионного тетрила (N-метил-2,4,6-тринитрофенилнитрамин) в качестве возможного сырья для получения ДНА вновь ставит вопрос об его использовании как чистого тетрила или смеси композиции, где содержание тетрила предполагается от ~ 50 % и более.

С учетом изложенного, целью работы является исследование процесса получения АШ с высоким содержанием ДНА с применением в качестве сырья как индивидуальных ВВ, так и их смесей из ряда: тетрил, тротил, гексоген, пикриновая кислота (ПК) (2,4,6-тринитрофенол).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Испытания составов ВВ к внешним воздействиям

До начала работы с зарядами ВВ необходимо провести исследования с предполагаемыми зарядами по определению их стойкости к различным воздействиям: термическим, химическим, механическим.

Испытания на термическую стабильность (в неизотермических условиях) осуществляли на дериватографе Q-1500 D. Тип держателя образца – кварцевый тигель с внутренней выемкой под термопару (диаметр 8 мм, высота 12 мм), тип термопары – платино-платинородиевая (содержание родия 10 %), среда испытания – воздух, без прокачки. Скорость нагрева – 5 °С/мин, интервал температур 20–500 °С.

Химическая стойкость взрывчатых материалов определена по газовыделению, величину которого оценивали по величине повышения давления в реакционном объеме в мм. рт. ст. на измерительно-вычислительном комплексе Вулкан-2000 при температуре 110 °С за 14 ч без учета давления за первый час нагрева (среднее значение трех параллельных опытов).

¹ Здесь и далее состав приведен в % (по массе).

Чувствительность к удару определяли по ГОСТ 4545–87 на копре К-44-П, масса груза 10 кг, роликовый прибор № 1; чувствительность к трению определяли по ГОСТ Р 50835–98 на копре К-44-П, масса груза 1,5 кг, температура 20 °С.

Метод получения ДНА

Для получения достоверных данных для одних и тех же условий подрыва использовали по пять зарядов одного и того же состава. Полученную АШ извлекали из взрывной камеры после пятого подрыва.

Масса каждого заряда составляла 0,5 кг. Все заряды готовили прессованием. Прессование проводили при ~ 1400 кг/см², плотность зарядов составляла от 1,620 до 1,645 г/см³ в зависимости от состава, диаметр зарядов – 60 мм, длина заряда – ~ 115 –120 мм. В пластиковый мешок заливали ~ 5 –7 л чистой (деионизированной) воды либо 5–7 л 5 %-ного раствора уротропина в деионизированной воде. В него погружали собранный заряд. Полную сборку подвешивали на крюк в съемной крышке взрывной камеры, подрывали дистанционно.

Полученную суспензию АШ дважды фильтровали через сетку из нержавеющей стали с диаметром отверстия 2 и 0,5 мм последовательно, затем пропускали естественным стоком по наклонному электромагнитному фильтру. Полученная суспензия отстаивалась не менее одних суток с последующей декантацией жидкости или центрифугировалась. Если использовали в качестве бронировки водный раствор уротропина, то АШ четыре раза промывали холодной деионизированной водой и два раза горячей (~ 60 °С) водой. Каждый раз после суточного отстоя осветленная вода сверху декантировалась.

После полной отмывки АШ высушивали в сушильном шкафу при ~ 110 °С до постоянного веса, анализировали на содержание несгораемых примесей и окисленный углерод.

Метод химической очистки ДНА

Сухую АШ добавляли в 5–10 %-ную HNO₃ с NH₄NO₃ и отправляли на окислительную очистку в качающийся 8-литровый титановый автоклав с дистанционным управлением и контролем [8].

Температура окисления была ~ 230 °С, давление – ~ 70 –80 атм. Для окисления использовали 80–100 г высушенной АШ. После окисления суспензию серого порошка выгружали из автоклава, несколько раз промывали деионизированной водой и высушивали. После сушки ДНА размалывали и отправляли на анализ.

Рентгенофазовый анализ

Важнейшим вопросом является идентификация и сопоставление ДНА, выделенного из АШ, полученной из индивидуального тетрила, и ДНА из классической тротил-гексогеновой смеси (ТГ) рентгенофазовым анализом.

Качественный рентгенофазовый анализ заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний и соответствующих интенсивностей линий рентгеновского спектра. В основе рентгенофазового анализа (РФА) лежат следующие принципы:

- порошковая дифракционная картина является индивидуальной характеристикой кристаллического вещества;
- каждая кристаллическая фаза дает всегда одинаковый дифракционный спектр, характеризующийся набором межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ и

соответствующих интенсивностей линий $I_{(hkl)}$, присущим только данной кристаллической фазе;

– рентгенодифракционный спектр от смеси индивидуальных фаз является суперпозицией их дифракционных спектров;

– по дифракционному спектру смеси возможна количественная оценка соотношения кристаллических фаз, присутствующих в изучаемом образце.

Соотношение интенсивностей присутствующих в конкретном образце кристаллических фаз пропорционально содержанию фаз в нем.

Рентгенофазовый анализ по дифракционным спектрам от поликристаллических образцов является эмпирическим методом, включающим количественное сопоставление значений $d_{(hkl)}$ изучаемого образца с соответствующими значениями $d_{(hkl)}$ одного или более эмпирических справочных стандартов при качественном сравнении интенсивностей линий в спектрах образца и стандартов.

Экспериментально рентгенограммы исследуемых объектов были получены на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (CuK α -излучение, 0,154051 нм) (“Shimadzu”, Japan).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как отмечено выше, первоначально были проведены исследования по термостабильности, химической стойкости, чувствительности к удару и трению зарядов ВВ.

При этом, если эти показатели качества зарядов менялись незначительно, можно было использовать литьевой вариант, который, как правило, дает более высокий выход ДНА, чем вариант получения зарядов прессованием. А если наблюдается значительное ухудшение показателей качества, то использовать можно лишь вариант прессования заряда.

Таблица 1. Результаты испытаний на термостабильность

Продукт	Масса навески, мг	Результат, °С
Используемый в промышленности ТГ-50 (производство ДНА)	102	$T_{пл} = 82\text{ °С}$, $T_{нр} = 197\text{ °С}$, $T_{нпр} = 223\text{ °С}$
Тротил	114	$T_{пл} = 80\text{ °С}$, $T_{нр} = 262\text{ °С}$, $T_{нпр} = 304\text{ °С}$
Тетрил	105	$T_{пл} = 125\text{ °С}$, $T_{нр} = 171\text{ °С}$, $T_{нпр} = 189\text{ °С}$
Гексоген		$T_{нр} = 210\text{ °С}$, $T_{нпр} = 223\text{ °С}$
Пикриновая кислота	101	$T_{пл} = 112\text{ °С}$, $T_{нр} = 148\text{ °С}$, $T_{нпр} = 272\text{ °С}$
Тетрил/тротил	114	$T_{пл1} = 78\text{ °С}$, $T_{пл2} = 119\text{ °С}$,
	(54/60)	$T_{нр} = 178\text{ °С}$, $T_{нпр} = 185\text{ °С}$
Тетрил/гексоген (70/30)	87	$T_{пл} = 119\text{ °С}$, $T_{нр} = 173\text{ °С}$, $T_{нпр} = 200\text{ °С}$
Тетрил/пикриновая кислота (70/30)	92	$T_{пл} = 88\text{ °С}$, $T_{нр} = 154\text{ °С}$, $T_{нпр} = 183\text{ °С}$

Примечание. $T_{нр}$ – температура начала разложения; $T_{нпр}$ – температура начала интенсивного разложения; $T_{пл}$ – температура плавления.

Как видно из табл. 1, температуры начала разложения попарных смесей ВВ находятся (в пределах погрешности прибора) на уровне температуры начала разложения легкоразлагающегося компонента смеси, что дает возможность говорить о высокой вероятности совместимости ВВ между собой.

Таким образом, заключение о совместимости тетрила с тротилом, гексогеном или ПК можно сделать только по результатам исследований на измерительно-вычислительном комплексе Вулкан-2000 (химическая стойкость).

Таблица 2. Результаты испытаний на химическую стойкость

Продукт	Давление за 14 ч, мм рт. ст.
Используемый в промышленности ТГ-50 (производство ДНА)	16
Тротил	8
Тетрил	2
Гексоген	20
Пикриновая кислота	34
Тетрил/тротил	6
Тетрил/гексоген (70/30)	10
Тетрил/пикриновая кислота (70/30)	52

Как следует из табл. 2, давление разложения попарных смесей ВВ не превышает аддитивного давления, полученного, исходя из процентного соотношения смеси. Исключение составляет смесь тетрил/пикриновая кислота, однако полученное давление находится на уровне показателей качества описанных ВВ.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что бинарные смеси совместимы, однако, так как температуры плавления довольно высоки, единственным способом получения зарядов является прессование, а если необходимо – прессование с нагреванием до температуры не выше 110 °С. Для определения возможности прессования зарядов изучена чувствительность смесей ВВ на копрах.

Таблица 3. Результаты испытаний на чувствительность к удару и трению

Наименование	Чувствительность к удару, %, 10 кг	Чувствительность к трению, нижний предел, кг/см ²
Используемый в промышленности ТГ-50 (производство ДНА)	32±4	3200±200
Тетрил/тротил	48±4	3800±200
Тетрил/гексоген (70/30)	68±4	2900±200
Пикриновая кислота	4±4	5400±200
Тетрил/пикриновая кислота (70/30)	0	3900±200

Как следует из табл. 3, использование тетрила и пикриновой кислоты не ухудшает показателей чувствительности смесей ВВ по сравнению со смесью ТГ.

Таким образом, заряды можно изготавливать прессованием.

Наиболее эффективным и простым решением в технологической практике является бронировка зарядов водой или водными растворами уротропина [1, 2], что позволяет увеличивать:

– время синтеза ДНА из “лишнего” углерода за счет массы метаемой оболочки и увеличения времени реакции, таким образом, увеличивается выход ДНА;

– содержание ДНА в АШ, за счет большего перехода «лишнего» углерода в ДНА за счет увеличения зоны химических реакций (ЗХР);

– теплоотвод и уменьшать потери ДНА на графитизацию.

В табл. 4 приведены данные по синтезу АШ и ДНА из промышленно выпускаемых индивидуальных ВВ и бинарных зарядов на основе тетрила.

Результаты, полученные ранее, были сопоставлены с характеристиками новых образцов при подрыве зарядов в водной бронировке. Наблюдаются достаточно существенные различия: в [9] выход ДНА при подрыве зарядов тротила составлял 2,8 %, а в нашем случае (см. табл. 4, № 3, 4) в условиях более щадящего синтеза (в водной бронировке) это значение не превышало 0,7–0,94 %. Напротив, в [10] выход ДНА из гексогена составил 0,6 %, а в нашем случае – 1,04 %, что закономерно, так как бронировка заряда ВВ всегда увеличивает выход ДНА (см. табл. 4, № 5).

В [10] выход ДНА из чистого тетрила в безоболочном варианте подрыва составил 4,1 %, в нашем случае при безоболочном подрыве тетрила выход был незначительным – 0,37 % (см. табл. 4, № 6)

Использование водной бронировки резко меняет ситуацию [11, 12]: выход ДНА из тетрила поднимается в ~ 20 раз, достигая значения 5,3–7,36 % (по массе) (среднее – 6,4 %), выход АШ – от 8,0 до 11,7 % (среднее – 10,4 % (по массе)).

Бинарные составы с тетрилом (см. табл. 4), при его содержании более 50 % (№ 12, 13, 15, 19, 20) с тротилом, гексогеном и пикриновой кислотой также дают выход ДНА в пределах 5,2–7,34 % (среднее – 6,1 %). Выход АШ от 10,0 до 16,2 мас. (среднее – ~12 %).

Таким образом, по абсолютным показателям выхода ДНА лидирует индивидуальный тетрил – 6,4 %, а затем бинарные заряды – 6,1 %.

Выход АШ в случае использования бинарных зарядов составляет 12 %, а для зарядов с индивидуальным тетрилом – 10,4 %.

Что касается очень важной характеристики – содержания ДНА в АШ, то здесь ситуация следующая: с существенным отрывом лидирует индивидуальный тетрил (среднее значение – ~ 57,3 %), а также бинарные смеси на его основе (50,85 %).

Чем выше содержание ДНА в АШ, тем менее напряженной и более производительной будет стадия химической очистки. Кроме того, АШ с высоким (> 50 %) содержанием ДНА можно с небольшой модификацией использовать в полимерах, гальванических покрытиях, маслах и смазках.

Применение тетрила более целесообразно, так как исключаются:

- применение очень дефицитного гексогена;
- опасная операция смешения тетрила с тротилом, гексогеном или ПК;
- операция дробления тротила или его перекристаллизация.

Следует отметить, что количество примесей в АШ зависит, в первую очередь, не от используемого ВВ, а от состояния взрывной камеры: степени износа, частоты подрывов, среды подрыва [6, 7]. Тем не менее, анализ табл. 4 показывает, что среднее содержание несгораемых примесей в АШ в случае использования чисто водной бронировки составляет 11,9 %, а в случае применения 5 %-ного водного раствора уротропина – 7,3 % (в 1,6 раз меньше). Однако утилизация уротропина затратная и вопрос о его использовании не однозначен.

На рис. 1–6 представлены основные закономерности, полученные при экспериментальных исследованиях процесса синтеза ДНА.

На рис. 1 показана зависимость выхода ДНА от содержания тетрила в бинарных смесях (см. табл. 4), из которой следует, что по мере увеличения содержания тетрила выход ДНА также увеличивается до 7,34 %. При этом самой эффективной добавкой к тетрилу является тротил, немного ему уступает гексоген, наименьший выход ДНА получен при использовании в качестве добавки пикриновой кислоты (ПК).

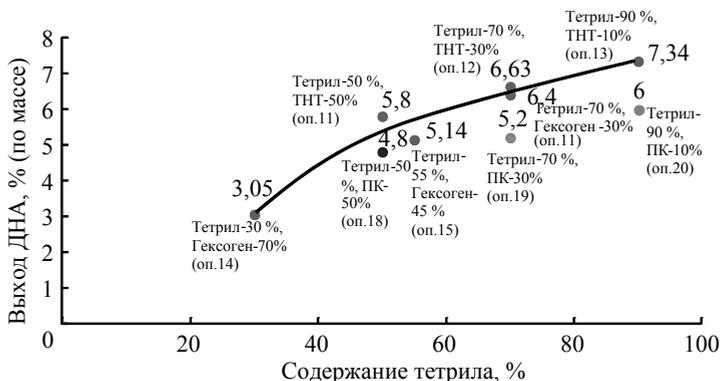


Рис. 1. Зависимость выхода ДНА от содержания тетрила в бинарных смесях.

Данные на рис. 2 иллюстрируют зависимость выхода ДНА от содержания тротила в бинарных смесях (см. табл. 4). Закономерно, что по мере увеличения доли тротила в смесях с тетрилом выход ДНА падает.

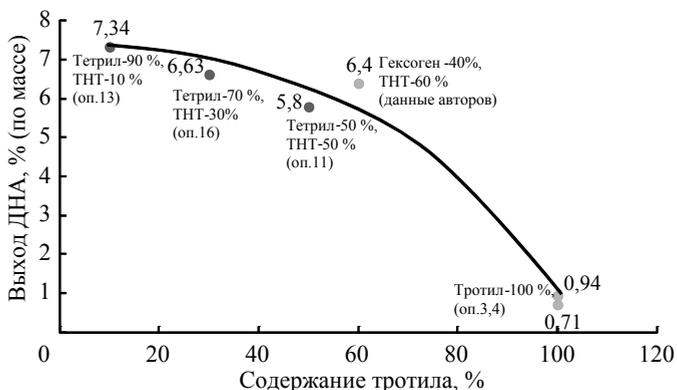


Рис. 2. Зависимость выхода ДНА от содержания тротила в бинарных смесях.

При одном и том же содержании тетрила в зависимости от второго компонента содержание ДНА может изменяться очень значительно:

- если вторым компонентом является ПК или тротил (по 50 %), то содержание ДНА в АШ не велико: 33–35 % (недостаточная мощность зарядов), а если гексоген – то 66 % (повышение концентрации в 2 раза);
- при 70 % тетрила содержание ДНА в АШ меняется незначительно – от 44 до 47 % (все определяется уже первым компонентом – тетрилом);
- при содержании в бинарном заряде тетрила в 90 % разница между содержанием ДНА в АШ также сильно не отличается (48–54 %);

– при 100 % тетрила содержание ДНА велико – 61–63 %, что свидетельствует и об оптимальном кислородном балансе (–47,4 %), и о достаточно высокой мощности тетрила.

Таблица 4. Основные результаты детонационного синтеза ДНА и АШ из тетрила и бинарных зарядов (по 5 зарядов, 500 г каждый заряд)

№	Состав заряда	Среда подрыва (бронировка)	Плотность заряда, г/см ³	Выход АШ с несгораемыми примесями, г	Содержание несгораемой примеси в АШ, % (по массе)	Выход АШ, % (по массе) (без несгораемых примесей)	Содержание ДНА в АШ с несгораемыми примесями, % (по массе)	Выход ДНА, % (по массе)	Содержание несгораемой примеси в ДНА, % (по массе)
1	ТГ 50/50 плавленный	Водный раствор уротропина	1,62	68780	2,23	10,68	63,1	6,74	0,74
2	ТГ 60/40 плавленный	Чистая вода	1,66	421	1,68	11,13	62,12	7,03	0,55
3	ТНТ чешуйчатый	Чистая Н ₂ О	1,567	501	5,01	19,04	4,7	0,94	2,36
4	ТНТ мелкокристаллический (перекристаллизация из ацетона)	Чистая Н ₂ О	1,578	522	5,45	19,74	3,4	0,71	1,41
5	Гексоген	Чистая Н ₂ О	1,611	126	24,9	4,1	21,5	1,04	3,87
6	Тетрил прессованный – 100 %	Газовая среда (без бронировки)	1,642	25	51,54	0,97	38,0	0,37	54,16
7	Тетрил прессованный – 100 %	Чистая вода	1,645	211	4,4	8,07	63,06	5,32	0,94
8	Тетрил прессованный – 100 %	Водный раствор уротропина	1,645	294	12,4	10,30	50,94	6,00	0,36
9	Тетрил	Чистая Н ₂ О	1,600	285	13,78	9,83	51,22	5,84	0,77
10	Тетрил	5 %-ный водный раствор уротропина	1,600	317	7,81	11,7	54,0	6,84	1,22
11	Тетрил 50 %, ТНТ-50 %	5 %-ный водный раствор уротропина	1,637	416	3,17	16,2	34,7	5,8	0,89
12	Тетрил – 70 %, ТНТ – 30 %	Чистая Н ₂ О	1,638	364	3,2	14,1	45,5	6,63	1,15

Таблица 4. (Продолжение)

13	Тетрил – 90 %, ТНГ – 10 %	5 %-ный водный раствор Трилона Б	1,660	341	5,09	12,9	53,9	7,34	0,52
14	Тетрил – 30 %, гексоген – 70 %	Чистая H ₂ O	1,590	243	40,53	5,77	31,3	3,05	3,1
15	Тетрил – 55 %, гексоген – 45 %	Чистая H ₂ O	1,598	194	15,55	6,55	66,4	5,14	1,30
16	Тетрил-70 %, гексоген – 30 %	5 %-ный водный раствор уротропина	1,635	339	7,6	12,53	47,2	6,40	0,73
17	Пикриновая кислота (ПК) – 100 %, 7,7 % водная	Чистая H ₂ O	1,57	328	13,07	11,4	9,13	1,20	3,7
18	Тетрил – 50 %, ПК – 50 %	Чистая H ₂ O	1,60	363	23,26	11,14	32,96	4,8	1,72
19	Тетрил – 70 %, ПК – 30 %	Чистая H ₂ O	1,60	295	15,02	9,90	44,1	5,20	1,07
20	Тетрил – 90 %, ПК – 10 %	Чистая H ₂ O	1,60	309	17,34	10,15	48,0	6,0	1,38

На рис. 3 показана зависимость выхода ДНА от содержания гексогена в бинарных смесях (см. табл. 4). Здесь также наблюдается падение выхода ДНА при нарастании количества гексогена в смеси. Однако, в отличие от данных на рис. 2, падение выхода носит более выраженный характер и близко к прямо-пропорциональной зависимости.

Очень интересна и важна имеющая сложный характер зависимость содержания ДНА в АШ от количества тетрила в бинарной смеси. Как следует из представленных на рис. 4 результатов, при одном и том же содержании тетрила, в зависимости от второго компонента, концентрация ДНА в АШ может изменяться очень существенно.

При содержании тетрила в смеси $ВВ \geq 50$, содержание ДНА в АШ находится в пределах от 47 до 63 %.

На рис. 5 представлена зависимость выхода АШ от содержания тетрила в бинарной смеси ВВ. Зависимость имеет пирамидальный характер, при этом наглядно демонстрируется, что увеличение содержания тетрила в составах с гексогеном и ПК приводит к увеличению выхода АШ (до ~ 10 % для чистого тетрила), а вот снижение содержания тетрила в смесях с тротилом, напротив, увеличивает выход АШ за счет тротила.

При содержании тетрила в смесях ВВ $\geq 50\%$ выход АШ уже находится в пределах от 10 до 14 %.

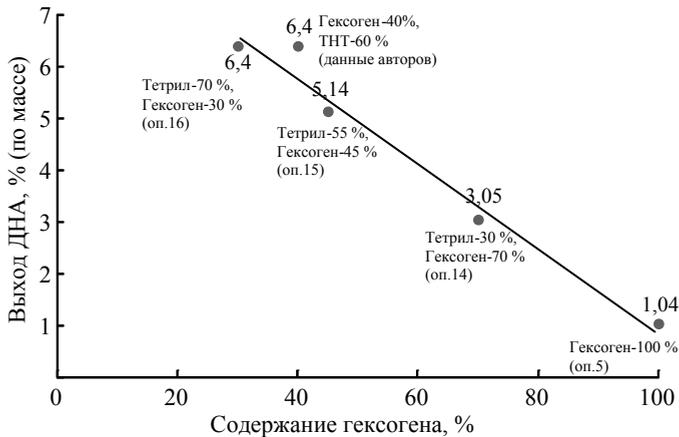


Рис. 3. Зависимость выхода ДНА от содержания гексогена в бинарных смесях.

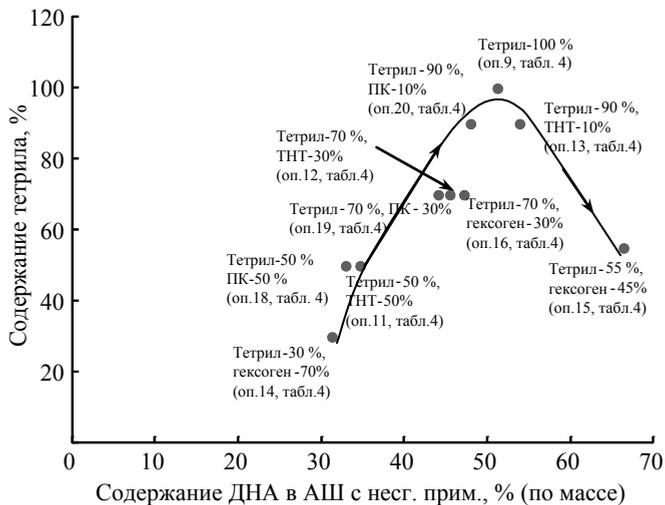


Рис. 4. Зависимость содержания ДНА в АШ от содержания тетрила в смеси ВВ.

Рисунок 6 наглядно демонстрирует, что зависимость содержания ДНА в АШ от давления в плоскости Чепмена-Жуге укладывается на полученную кривую этой зависимости и позволяет определить содержание ДНА в АШ при использовании смесевых зарядов с тетрилом, при известной величине этого давления.

Следует иметь в виду, что стоимость сырья в химических процессах составляет, как правило, до 40 % от себестоимости продукции.

При реализации продукции в виде АШ покупатель заинтересован в приобретении товара с максимальным количеством ДНА в АШ. На рис. 6 наглядно показано, что для этой цели можно рекомендовать состав заряда, содержащий ТГ 60/40, ТГ 50/50 или чистый тетрил.

При прочих равных условиях использование бронировки заряда ВВ из водно-уротропинового раствора дает, как правило, увеличение выхода АШ и ДНА на 20–30 % по сравнению с бронировкой заряда чистой водой.

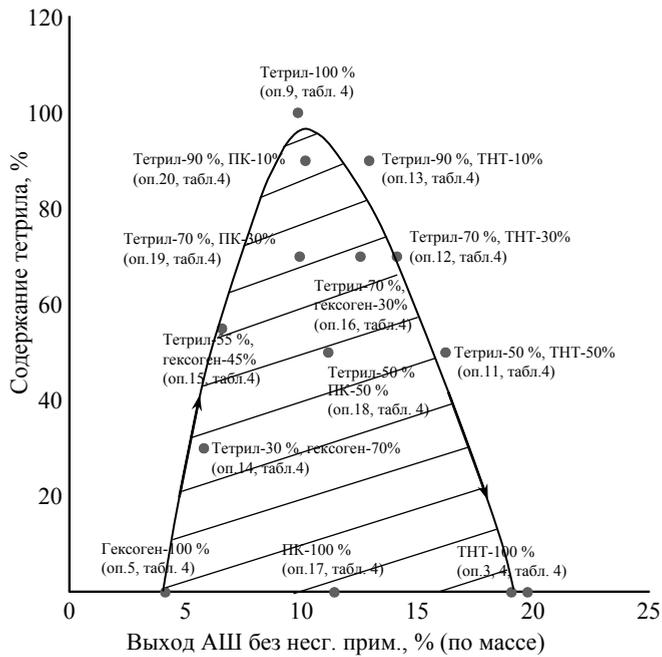


Рис. 5. Зависимость выхода АШ от содержания тетрила в смеси ВВ.

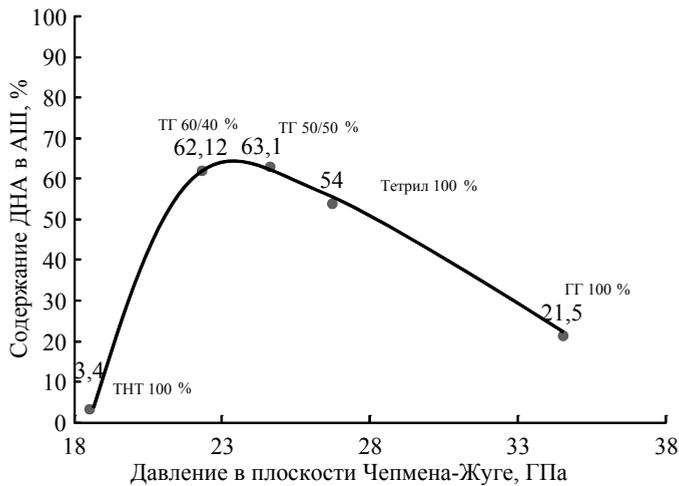


Рис. 6. Зависимость содержания ДНА в АШ от давления в плоскости Чепмена-Жуге.

Однако в случае использования для производства ДНА тетриловых смесей разница незначительна. Кроме того, полученная АШ при водно-уротропиновой бронировке требует стадии отмывки полученной АШ от адсорбированного уротропина холодной и горячей водой и утилизации отмывого уротропина, что удорожает процесс получения АШ и ДНА. Процесс концентрирования и утилизации уротропина также затратен и экологически не безупречен.

Таким образом, выбор чисто водной бронировки является практически безальтернативным вариантом.

Важнейшим вопросом является идентификация ДНА, выделенного из АШ, полученной из чистого тетрилового заряда.

На рис. 7 приведена рентгенограмма образца “тетриловых” ДНА, полученных из чистого тетрилового заряда (см. табл. 4, № 9), подорванных в бро-

нировке из деионизированной воды, и высокочистый образец ДНА (содержание несгораемых примесей < 0,1 %), ДНА-20-Б, полученных из смеси ТГ 50/50 в водно-уротропиновой бронировке. Дифрактограммы демонстрируют классический высококачественный алмаз кубической формы.

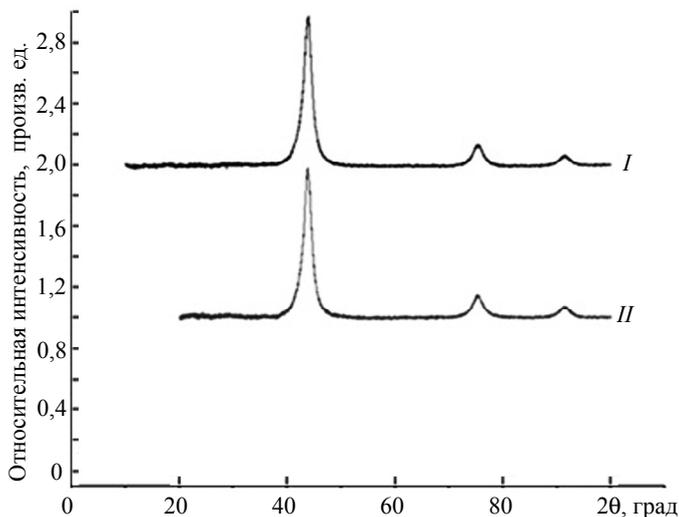


Рис. 7. Дифрактограммы различных образцов ДНА: ТГ 50/50 в водном растворе, несгораемых примесей < 0,1 % (1), чистого тетрила, несгораемых примесей 0,46 % (2).

Анализ дифракционной кривой позволяет получать данные, и часто количественные, о фазовом составе образца (например, соотношение sp^2 - и sp^3 -фаз в ДНА). Но при этом кристаллиты в образце должны обладать достаточно совершенной кристаллической структурой.

Степень совершенства кристаллической структуры алмаза детонационного синтеза зависит от условий взрывного синтеза. Так, дифрактограмма алмаза, полученного из тетрила, характеризуется набором трех отражений (111), (220) и (311) кубического политапа и ничем не отличается от ДНА из ТГ 50/50.

Важной характеристикой как АШ, так и ДНА является также элементный состав примесей в зависимости от условий синтеза и последующей химической очистки по известной технологии с использованием HNO_3 при повышенных температуре и давлении [8].

Из данных, представленных в табл. 5, следует, что воздействие HNO_3 при 230 °С и давлении до 100 атм. приводит к уменьшению количества несгораемых примесей в 6–15 раз, оставляя в ДНА приемлемое количество примесей – ~ 0,5–1,0 %.

Главной примесью в АШ и ДНА, препятствующей их применению в исследуемых случаях, является железо, металл с переменной валентностью. Содержание железа в АШ чрезвычайно велико – 55–65 % от общего количества несгораемых примесей.

Анализ данных по АШ (см. табл. 5) показывает:

- условия подрыва тетрила в воде или 5 %-ном растворе уротропина не влияют на элементный состав примесей в АШ и на их соотношение;
- Al обнаружен в АШ только при подрыве тетрила в H_2O , в водном уротропине следов Al не обнаружено, возможно, из-за образования водорастворимых комплексонов с уротропином;

- Mn попадает за счет его примеси в H₂O;
- главная примесь – Fe, составляющая до 2/3 всех несгораемых примесей в АШ – из корродирующих стенок взрывной камеры;
- Cu попадает в АШ за счет токопроводящих проводов и капсуля-детонатора;
- количество W определяется его наличием в некоторых элементах капсуля-детонатора;
- остальные примеси (K, Zn, S) присутствуют в незначительном количестве и не оказывают влияния на последующее применение и очистку АШ.

Таблица 5. Элементный состав примесей АШ и ДНА

Элементный состав	Подрыв в чистой воде (№ 7)				Подрыв в растворе уротропина (№ 8)			
	АШ, несгораемые примеси – 3,74 %		ДНА, несгораемые примеси – 0,46 %		АШ, несгораемые примеси – 7,81 %		ДНА, несгораемые примеси – 1,22 %	
	I	II	I	II	I	II	I	II
O	29,56	1,1055	32,77	15,07	29,36	2,2930	32,30	0,3941
Al	0,22	0,0082	1,30	0,0060	–	–	–	–
Si	0,42	0,0157	1,54	0,0071	0,53	0,0414	0,45	0,0055
K	0,07	0,0026	–	–	–	–	–	–
Ca	0,30	0,0112	2,88	0,0132	0,80	0,0625	1,63	0,0199
Mn	0,45	0,0168	0,56	0,0026	0,65	0,0508	1,31	0,0160
Fe	65,63	2,4546	45,24	0,2081	63,28	4,9422	49,48	0,6037
Cu	3,34	0,1249	1,04	0,0048	4,78	0,3733	1,24	0,0151
Mg			3,41	0,0157	–	–	5,89	0,0719
P			0,15	0,0007	–	–	–	–
Ti			8,32	0,0383	–	–	4,79	0,0584
V			0,11	0,0005	–	–	–	–
Cr			0,76	0,0035	–	–	0,22	0,0027
Ni			0,29	0,0013	–	–	–	–
Zn			0,45	0,0021	0,36	0,0281	–	–
W			1,18	0,0054	–	–	1,51	0,0184
S					0,25	0,0195	1,18	0,0144

Примечание. I – относительные несгораемые примеси, %, II – абсолютные несгораемые примеси, %.

Анализ данных по ДНА (см. табл. 5) показывает:

- главная примесь Fe в ДНА после очистки АШ падает в 8–18 раз (до десятых долей процента), делая очищенные наноалмазы пригодными для большинства областей применения (исключая медицину и биологию);
- количество Mn в ДНА падает в 3–15 раз (до тысячных долей процента) и не влияет на дальнейшее применение ДНА;
- содержание меди падает от 25 раз до ее полного исчезновения;
- содержание кремния в ДНА падает, как правило, до тысячных долей процента, не влияя на их применения;
- содержание хрома, попавшего в ДНА из-за использования нержавеющей стали для химической очистки, также очень мало – тысячные доли процента.

Таким образом, используемая химическая очистка в слабой кислоте HNO_3 позволяет гарантированно получить ДНА высокого качества, что может способствовать им успешно конкурировать на рынке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование термостабильности, химической стойкости, стойкости к удару и трению ПК и смеси ПК и тетрила позволило сделать вывод о возможности получения зарядов прессованием.

Впервые были получены АШ и ДНА из ПК.

Установлено, что единственным промышленно производимым индивидуальным ВВ, подходящим для получения ДНА с высоким (до $\sim 7,5\%$) выходом является тетрил, бинарные смеси с тетрилом могут дать выход ДНА также до $7,34\%$ (в водной бронировке).

Для получения АШ с наибольшим (до 63%) содержанием ДНА наиболее подходящим является индивидуальный тетрил.

Бронировка заряда ВВ в виде 5% -ного водного раствора уротропина обеспечивает уменьшение несгораемых примесей в АШ в $1,6$ раза.

По мере увеличения содержания тетрила в бинарных смесях ВВ выход ДНА увеличивается.

Показано, что, согласно рентгенограммам, ДНА из классической тротил-гексогеновой смеси и из индивидуального тетрила идентичны.

Рекомендуемая химическая очистка ($5\text{--}10\%$ -ная HNO_3 с NH_4NO_3 , $\sim 230\text{ }^\circ\text{C}$, $\sim 80\text{--}100$ атм.) позволяет получить ДНА с содержанием несгораемых примесей до $0,36\%$, что делает такой ДНА наиболее чистым из промышленно выпускаемых наноалмазов на мировом рынке.

В. Ю. Долматов^{1*}, А. А. Малигин², А. О. Дорохов³, А. С. Козлов¹,
В. А. Марчуков¹, В. Г. Суцев¹, V. Mullymäki⁴, A. Vehanen⁴

¹Федеральне державне унітарне підприємство

“Спеціальне конструкторсько-технологічне бюро” Технолог”,

м. Санкт-Петербург, Росія

²Санкт-Петербурзький державний технологічний інститут

(технічний університет), м. Санкт-Петербург, Росія

³АО “Завод” Пластмас“, м. Копейськ, Челябінська область, Росія

⁴Carbodeon Ltd. Оу, м. Вантаа, Фінляндія

Розробка процесу одержання детонаційних наноалмазів

з використанням тетрилу і бінарних композицій

на його основі

Розроблено технологію отримання детонаційних наноалмазів (ДНА) з індивідуальних сполук (тетрил, пікринова кислота) і бінарних складів з вмістом тетрилу $\geq 50\%$ (за масою), досягнуто вихід ДНА до $7,5\%$ (за масою). Знайдено основні закономірності залежності виходу ДНА від вмісту тетрилу з тротилом, гексогеном, пікриною кислотою. Визначено залежність вмісту ДНА в алмазній шихті від складу вибухової речовини і тиску в площині Чепмена-Жуге.

Ключові слова: детонаційні наноалмази (ДНА), тетрил, пікринова кислота, тротил, гексоген, чутливість до зовнішніх впливів ВР, бінарні заряди, бронювання заряду, тиск Чепмена-Жуге, дифрактограма.

V. Yu. Dolmatov¹, A. A. Malygin², A. O. Dorokhov³, A. S. Kozlov¹,
V. A. Marchukov¹, V. G. Suschev¹, V. Myllymäki⁴, A. Vehanen⁴

¹Federal State Unitary Enterprise “Special Design and Technology
Bureau“ Technologist”, St. Petersburg, Russia

²St. Petersburg State Technological Institute (Technical University),
St. Petersburg, Russia

³JSC “Plastmass Plant”, Kopeisk, Chelyabinsk Region, Russia

⁴Carbodeon Ltd. Oy, Vantaa, Finland

Development of a process for producing detonation
nanodiamonds using tetryl and binary compositions based on it

A technology has been developed for the production of detonation nanodiamonds (DNDs) from individual compounds (tetryl, picric acid) and binary compositions with a tetryl content of ≥ 50 wt %. DND yield up to 7.5 wt % has been achieved. The main regularities of DND yield dependence on the content of tetryl with TNT, RDX, picric acid are found. The dependence of DND content in diamond blend on the composition of the explosive and pressure in the Chapman-Jouguet plane is determined.

Keywords: detonation nanodiamonds (DND), tetryl, picric acid, TNT, RDX, sensitivity of explosives to external influences, binary charges, charge armoring, Chapman-Jouguet pressure, diffractogram.

1. Даниленко В.В. Взрыв: физика, техника, технология. Москва: Энергоатомиздат, 2010. 784 с.
2. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. СПб.: Профессионал, 2011. 536 с.
3. Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю., Сагдиев Ф.А. Синтез алмаза при детонации ароматических нитросоединений. *V Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докл.*, Красноярск. 1991. Т. 1. С. 27–30.
4. Volk F. Energy output of insensitive high explosives by measuring the detonation products. *Philosoph. Transact. Royal Society, London, Ser. A*. 1992. Vol. 339. С. 335.
5. Волков К.В., Даниленко В.В., Елин В.И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ. *Физика горения и взрыва*. 1990. Т. 26, № 3. С. 123–125.
6. Лямкин А.И. Образование наноалмазов при динамическом воздействии на углеродсодержащие соединения: Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Красноярск, 2007.
7. Верещагин А.Л. Детонационные наноалмазы. Бийск: АлГТУ, 2001. 177 с.
8. Пат. 2599665 РФ. Способ очистки детонационных нанодисперсных алмазов / Марчуков В.А., Колодяжный А.Л., Макаров И.А., Королев К.М., Сушев В.Г. Заявл. 15.10.2013; Оpubл. 10.10.2016.
9. 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.
10. Петров Е.А. Исследование физико-химических процессов детонационного синтеза наноалмазов. *Международ. научно-техническая и метрологическая конференция: Сб. докл.* 22–24 дек. 2004 г., г. Казань. С. 881–888.
11. Dolmatov V.Yu., Vehanen A., Myllymäki V., Kozlov A.S., and Nguyen T.T.B. Effect of armoring composition on the yield of nanodiamonds and content of impurities. *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. Vol. 91, no. 2. P. 225–229.
12. Dolmatov V.Yu., Vehanen A., Myllymäki V. The influence of aqueous armor composition for TNT–RDX explosive charge on the yield and quality of detonation nanodiamond and diamond-containing soot in detonation synthesis. *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, no. 2. P. 143–146.

Поступила в редакцию 23.04.19

После доработки 23.04.19

Принята к публикации 07.10.19