

С. В. Нершин, Д. Н. Цаплин, А. Н. Дремин, А. Г. Антипенко

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗА ПРИ ДЕТОНАЦИИ ПИКРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

В развитие полученных ранее для составов на основе тротила и гексогена выводов о влиянии образования алмаза на скорость детонации и электросопротивление продуктов детонации зарегистрированы зависимости скорости детонации и электросопротивления от начальной плотности пикриновой кислоты. Обнаружен излом зависимости скорости детонации от начальной плотности и возрастание в районе этого излома электросопротивления продуктов детонации, которые связываются с образованием алмаза в детонационной волне. Обсуждается взаимное расположение зависимостей электросопротивления от плотности и изломов зависимостей скорости детонации от плотности для различных ВВ.

В последнее время появился ряд публикаций по детонационному синтезу алмазов из свободного углерода взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом [1—6], в которых производятся исследования твердых продуктов детонации (ПД), извлеченных из взрывной камеры. Имеются работы, в которых делаются термодинамические расчеты параметров детонации ВВ с отрицательным кислородным балансом [7—9], где, в частности, промоделирован излом зависимости скорости детонации D от начальной плотности ρ_0 ТНТ, обнаруженный в [10] и объясняемый появлением алмазной фазы углерода при высоких плотностях. В [4, 5, 11] делаются оценки скорости конденсации углерода в детонационной волне, из которых следует, что частицы углерода наблюдаемого в сохраненных образцах размера могут вырастать в зоне химической реакции, однако дальнейший рост этих частиц может продолжаться и за зоной химической реакции.

Исследования на сохраненных образцах, однако, не могут дать ответа на вопрос, за какое время и при каких параметрах происходит образование алмаза. Поэтому нами были начаты динамические исследования процессов детонации ВВ с отрицательным кислородным балансом [12—15].

В работах [12—14] подтверждено наличие излома на $D(\rho_0)$ -зависимости ТНТ, обнаруженного в [10]. Высказано предположение, что этот излом обусловлен началом возникновения алмаза в зоне химической реакции, и что должен быть второй излом, обусловленный завершением образования алмаза в зоне химической реакции, однако при детонации ТНТ не достигается нужное для этого давление. Действительно, на $D(\rho_0)$ -зависимостях более мощных смесей ТНТ с гексогеном ТГ 75/25 и ТГ 50/50 отмечено по два излома (рис. 1). В [13] предполагается, что в районе этих изломов вследствие появления непроводящего алмаза вместо проводящего графита должно наблюдаться уменьшение электропроводности ПД. В [15] зарегистрированы зависимости электрического сопротивления продуктов детонации $R_{\text{пд}}$ от начальной плотности ТНТ, ТГ 75/25, ТГ 50/50 и гексогена (рис. 2). В случае ТНТ и ТГ 75/25 в районе изломов $D(\rho_0)$ -зависимостей, действительно, зафиксировано значительное возрастание $R_{\text{пд}}$.

К числу ВВ с отрицательным кислородным балансом относится также пикриновая кислота. Ее кислородный баланс составляет $-45,4\%$ (кислородный баланс ТНТ $-74,0\%$), однако $D(\rho_0)$ -зависимость пикриновой кислоты, приведенная в [16], является линейной.

В настоящей работе $D(\rho_0)$ -зависимость пикриновой кислоты снята заново. Использовалась обезвоженная кислота, полученная из кристаллической пикриновой кислоты производства польской фирмы Nitron-Erg просушкой в вакуумном сушильном шкафу. Скорость детонации измерялась в зарядах диаметром $d = 40$ и длиной $l = 175$ мм и определялась как отношение расстояния между электроионизационными датчиками (около 80 мм) к временному интервалу, зарегистриро-

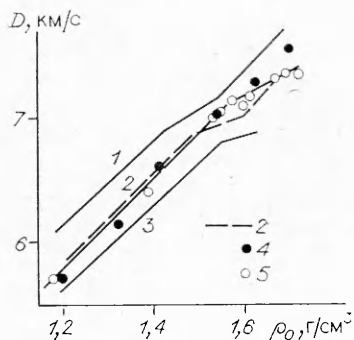


Рис. 1. Зависимости скорости детонации D от начальной плотности заряда ρ_0 .
1 — ТГ 50/50 [12—14]; 2 — ТГ 75/25 [12—14]; 3 — ТНТ [10, 12—14]; 4, 5 — пикриновая кислота: 4 — [16], 5 — настоящая работа.

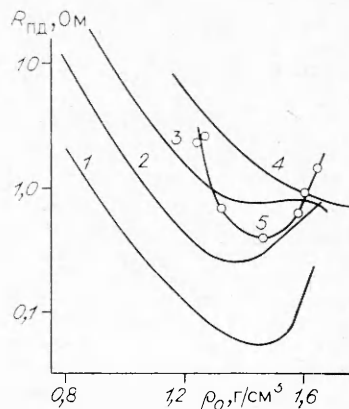


Рис. 2. Зависимости электрического сопротивления $R_{ПД}$ от ρ_0 .
1 — ТНТ [15]; 2 — ТГ 75/25 [15]; 3 — ТГ 50/50 [15]; 4 — гексоген [15]; 5 — пикриновая кислота (настоящая работа).

ванному одновременно тремя частотомерами ЧЗ-34. Точность регистрации D около 0,5 %.

На рис. 1 видно, что при $\rho_0 \approx 1,57$ г/см³ $D(\rho_0)$ -зависимость имеет излом в сторону уменьшения D . Максимальное отклонение от прямой составляет ~ 200 м/с. При низких плотностях зарегистрированная $D(\rho_0)$ -зависимость совпадает с полученной в [16]. При высоких плотностях только одна точка $D(\rho_0)$ -зависимости из [16] лежит значительно выше определенной в настоящей работе. Совпадают также значительные участки $D(\rho_0)$ -зависимостей пикриновой кислоты и ТГ 75/25, однако плотность в изломе для ТГ 75/25 $\sim 1,5$ г/см³, что меньше, чем для пикриновой кислоты.

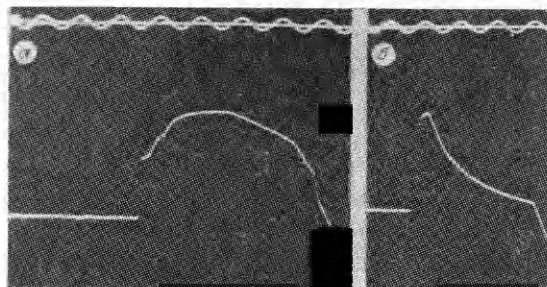
Электромагнитным методом измерения массовой скорости определены давления Чепмена — Жуге в изломах $D(\rho_0)$ для пикриновой кислоты и ТГ 75/25 в зарядах $d = 40$ мм с использованием датчиков из медной фольги толщиной 60 мкм, расположенных внутри ВВ или на границе ВВ — тефлон. Сигнал регистрировался осциллографом С1-75. Давления Чепмена — Жуге для пикриновой кислоты и ТГ 75/25 оказались примерно одинаковыми и составляют соответственно ~ 19 (1 опыт) и $18,6 \pm 0,3$ ГПа (4 опыта).

Таким образом, образование алмаза в зоне химической реакции пикриновой кислоты и ТГ 75/25 начинается при близких давлениях. То, что излом $D(\rho_0)$ -зависимости пикриновой кислоты наблюдается при более высокой плотности, можно связать с различием уравнений состояния ПД пикриновой кислоты и ТГ 75/25, о чем свидетельствует определенный из измеренной массовой скорости показатель политропы, который у ПД пикриновой кислоты ($n = 3,3$) существенно выше, чем у ПД ТГ 75/25 ($n = 2,85$).

Зарегистрирована также зависимость электрического сопротивления ПД пикриновой кислоты от начальной плотности заряда. Профили $R_{ПД}(t)$ регистрировали осциллографом ОК-33 по методике из [17]. Использовались заряды с $d = 60$ и $l = 170$ мм. На торце заряда находился тефлоновый блок с двумя электродами из медной проволоки толщиной 0,8 мм, расположенными на расстоянии 6 мм друг от друга параллельно оси заряда. Концы электродов запрессовывались в пикриновую кислоту на глубину 3 мм.

Типичные осциллограммы опытов по измерению электросопротивления представлены на рис. 3. Вначале сопротивление между электродами практически бесконечно, ему отвечает максимальное по абсолютной величине напряжение электрического сигнала на входе осциллографа. При достижении детонационной волной электродов резко

Рис. 3. Характерные осциллограммы опытов по измерению электропроводности пикриновой кислоты при $\rho_0 = 1,26$ (а) и $\rho_0 = 1,58$ г/см³ (б). Частота меток времени 1 МГц.



уменьшается сопротивление между ними и, следовательно, регистрируемое напряжение. Затем в течение 0,4—0,6 мкс (в зависимости от D) фронт движется по электродам, что приводит к дальнейшему уменьшению сопротивления. Через некоторое время после выхода детонационного фронта на границу с тефлоновым блоком сопротивление возрастает во времени вследствие разлета ПД.

Результаты измерения $R_{\text{ПД}}$ пикриновой кислоты приведены на рис. 2. Значения $R_{\text{ПД}}$ на графике соответствуют моменту t выхода детонационной волны на границу ВВ—тефлон ($t = l_0/D$, l_0 — длина электрода). Качественно зависимость $R_{\text{ПД}}(\rho_0)$ пикриновой кислоты имеет тот же вид, что и для ТНТ и ТГ 75/25. При низкой плотности сопротивление уменьшается с ростом ρ_0 . Это обусловлено тем, что при увеличении давления детонации возрастает степень диссоциации воды на ионы и содержание твердого углерода в ПД, что ведет к росту ионной и электронной составляющих электропроводности. При высоких плотностях $R_{\text{ПД}}$ увеличивается с плотностью, что объясняется уменьшением электронной составляющей вследствие образования непроводящего алмаза вместо проводящего графита.

Меняется и характерный вид осциллограммы. При низких плотностях (см. рис. 3) электропроводность спадает медленно, что связано с преобладанием электронной составляющей электропроводности и слабо меняющимся количеством свободного углерода в волне разгрузки. При высоких плотностях, где появление алмаза приводит к уменьшению электронной составляющей, наблюдается характерный для ионной электропроводности ее быстрый спад в детонационной волне. Аналогичные явления отмечены и для ТНТ и ТГ 75/25 [15].

Зависимости $R_{\text{ПД}}(\rho_0)$ пикриновой кислоты и ТГ 50/50 дважды пересекаются: при низких и высоких плотностях $R_{\text{ПД}}$ пикриновой кислоты больше, чем $R_{\text{ПД}}$ ТГ 50/50, а при средних плотностях — меньше. Это можно объяснить следующим образом. Кислородный баланс у пикриновой кислоты примерно такой же, как у ТГ 50/50, однако содержание воды, рассчитанное в предположении полного окисления водорода в воду, в 2 раза меньше, чем у ТГ 50/50. Давление детонации при той же плотности в случае пикриновой кислоты меньше и переход в алмаз начинается при более высокой плотности, чем для ТГ 50/50, где первый излом $D(\rho_0)$ -зависимости наблюдается при $\rho_0 \approx 1,4$ г/см³. При низкой плотности, по-видимому, у ПД пикриновой кислоты содержание и степень диссоциации воды и содержание свободного углерода меньше, чем у ПД ТГ 50/50, поэтому сопротивление ПД пикриновой кислоты больше.

При росте плотности алмаз в ПД ТГ 50/50 начинает появляться раньше, чем в ПД пикриновой кислоты. Содержание свободного углерода и воды и степень ее диссоциации с ростом плотности увеличиваются, кроме того, уменьшается температура ПД, что дополнительно способствует образованию свободного углерода ([18], с. 135—138). При одном и том же давлении в случае более плотных и, по-видимому, более холодных ПД пикриновой кислоты свободного углерода должно быть больше. Поэтому в момент начала образования алмаза в ПД

пикриновой кислоты количество свободного углерода больше, а их сопротивление меньше, чем в ПД ТГ 50/50. При максимальных плотностях, где свободный углерод ПД пикриновой кислоты и ТГ 50/50 находится в алмазной фазе, сопротивление ПД пикриновой кислоты, где воды меньше, становится больше, чем сопротивление ПД ТГ 50/50.

Для пикриновой кислоты наблюдается значительно большее отклонение $D(\rho_0)$ -зависимости от прямой (около 200 м/с), чем для ТГ 50/50 (~ 70 м/с). Это также можно объяснить тем, что при плотности, соответствующей второму излому, в продуктах детонации ТГ 50/50 свободного углерода заметно меньше, чем в ПД пикриновой кислоты при максимальной ρ_0 . Для выяснения достоверности этого предположения, однако, необходимы термодинамические расчеты детонации пикриновой кислоты и ТГ 50/50.

Минимумы электросопротивления на $R_{\text{пд}}(\rho_0)$ -зависимостях ТГ 75/25 и пикриновой кислоты наблюдаются при меньших плотностях, чем первые изломы $D(\rho_0)$ -зависимостей. Это может быть обусловлено следующими обстоятельствами:

1) скорость детонации — величина значительно менее чувствительная к фазовому состоянию углерода, чем электропроводность, и при плотностях, несколько меньших первых изломов $D(\rho_0)$ -зависимостей, уже может образовываться небольшое количество алмаза в зоне химической реакции, которое влияет на измеренное сопротивление, но не чувствуется при измерении D ;

2) процесс образования алмаза, как это предложено в [8], может быть двухстадийным; согласно [8,9], с уменьшением размера частиц углерода давление равновесия графит — алмаз растет, поэтому образующиеся мельчайшие кластеры углерода могут находиться в области стабильности графита, но при росте попадать в область стабильности алмаза, и углерод может конденсироваться сначала в фазе графита, а затем переходить в алмаз.

Известно, что переход графита в алмаз в ударных волнах происходит как во фронте волны, так и за ним [19], а скорость превращения зависит от давления. Измерениями электропроводности ударно-сжатого графита в [20] показано, что превращение имеет задержку и проходит в две стадии — быструю и медленную. Время задержки и первой, быстрой стадии уменьшается с ростом давления в ударной волне.

Ниже первых изломов $D(\rho_0)$ -зависимостей переход графита в алмаз в детонационной волне может происходить за зоной химической реакции и не влиять на D , но сказываться на $R_{\text{пд}}$, поскольку сопротивление измеряется в достаточно большой области, сравнимой по размеру с расстоянием между электродами. Возрастание плотности заряда и давления детонации приводит к уменьшению размера частиц углерода, соответствующего равновесию графита и алмаза и, следовательно, к ускорению перехода графита в алмаз. Если скорость такого перехода возрастает быстрее, чем скорость разложения ВВ, то превращение графит \rightarrow алмаз входит в зону химической реакции и начинает влиять на скорость детонации. При дальнейшем росте ρ_0 степень превращения графита в алмаз в зоне химической реакции увеличивается, что приводит ко все более сильному отклонению $D(\rho_0)$ -зависимости от первоначального хода.

В работе [3] алмаз обнаружен в твердых ПД заряда ТГ 50/50 с $\rho_0 = 0,9$ г/см³, что значительно меньше плотности (1,4 г/см³) первого излома $D(\rho_0)$ -зависимости. При такой низкой плотности образование алмаза может происходить настолько медленно, что слабое возрастание $R_{\text{пд}}$ оказывается незаметным на фоне интенсивной убыли $R_{\text{пд}}$, связанной с увеличением степени диссоциации воды на ионы и количества свободного проводящего углерода с ростом ρ_0 .

Таким образом, в настоящей работе на новом объекте — пикриновой кислоте — зарегистрированы излом $D(\rho_0)$ -зависимости и возраста-

ние $R_{\text{пл}}$ при высоких ρ_0 . Аналогичные явления ранее наблюдались на ТНТ и ТГ и были объяснены появлением алмаза при детонации плотных зарядов. Исходя из этого объяснения можно ожидать появления алмаза при детонации пикриновой кислоты высокой плотности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лямкин А. П., Петров Е. А., Ершов А. П. и др. Получение алмазов из взрывчатых веществ // Докл. АН СССР.— 1988.— 302, № 3.— С. 611.
2. Greiner N. R., Phillips D. S., Johnson J. D. et al. Diamonds in detonation soot // Nature.— 1988.— 333, N 6172.— P. 440.
3. Sakovich G. V., Titov V. M., Brylyakov P. M. et al. Synthesis of diamond clusters by explosion // High Energy Rate Fabrication: 10th Int. Conf.— Ljubljana (Yugoslavia), 1989.— P. 179.
4. Titov V. M., Anisichkin V. F., Mal'kov I. Yu. Synthesis of ultrafine diamonds in detonation waves // 9th Symp. (Int.) on Detonation.— Prepr.— Portland (Oregon), 1989.— P. 175.
5. Johnson J. D. Carbon in detonations // Ibid.— P. 184.
6. Greiner N. R., Hermes R. Chemistry of detonation soot: diamonds, graphite, and volatiles // Ibid.— P. 522.
7. Kerley G. I. Theoretical equations of state for the detonation properties of explosives // 8th Symp. (Int.) on Detonation.— White Oak, 1986.— P. 540.
8. Van Thiel M., Ree F. H. Properties of carbon clusters in TNT detonation products: the graphite-diamond transition J. Appl. Phys.— 1987.— 62, N 5.— P. 1761.
9. Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. П. и др. Влияние формы и размера кристаллов графита и алмаза на фазовое равновесие углерода и параметры детонации ВВ // IV Всесоюз. совещ. по детонации.— Черногоровка, 1988.— Т. I.— С. 13.
10. Urizar M. J., James E., Smith L. S. Detonation velocity of pressed TNT // Phys. Fluids.— 1961.— 4, N 2.— P. 262.
11. Shaw M. S., Johnson J. D. Carbon clustering in detonations // J. Appl. Phys.— 1987.— 62, N 5.— P. 2080.
12. Дремин А. П., Першин С. В., Пятернев С. В. и др. Об изломе зависимости скорости детонации от начальной плотности ТНТ.— Деп. в ВИНТИ 18.05.88, № 3817—В88.
13. Першин С. В. Об образовании алмаза при детонации тринитротолуола // IV Всесоюз. совещ. по детонации.— Черногоровка, 1988.— Т. I.— С. 1.
14. Дремин А. П., Першин С. В., Пятернев С. В. и др. Об изломе зависимости скорости детонации от начальной плотности ТНТ // ФГВ.— 1989.— 25, № 5.— С. 141.
15. Антипенко А. Г., Першин С. В., Цаплин Д. Н. Динамические исследования образования алмаза в продуктах детонации тротила // High Energy Rate Fabrication: 10th Int. Conf.— Ljubljana (Yugoslavia), 1989.— P. 170.
16. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ.— М.: Оборонгиз, 1960.
17. Антипенко А. Г., Дремин А. П., Якушев В. В. О зоне электропроводности при детонации конденсированных ВВ // Докл. АН СССР.— 1975.— 225, № 5.— С. 1086.
18. Баум Ф. А., Станюкович К. П., Шехтер Б. П. Физика взрыва.— М.: Физматгиз, 1959.
19. Дремин А. П., Першин С. В. К вопросу о динамической сжимаемости углерода // ФГВ.— 1968.— 4, № 1.— С. 112.
20. Жугин Ю. Н., Крупников К. К., Овечкин Н. А. Исследование особенностей превращения ударно-сжатого графита в алмаз // Хим. физика.— 1987.— 6, № 10.— С. 1447.

п. Черногоровка

Поступила в редакцию 20/IV 1990

УДК 532.528

А. В. Морозов, Е. И. Ермолович, Г. С. Доронин, Д. И. Мацуков

КОНФИГУРАЦИЯ ОБЛАКА ПРОДУКТОВ ВЗРЫВА ПРИ РАСШИРЕНИИ В ВОЗДУХ

Методами теневой фоторегистрации зафиксированы конфигурации облаков ПВ в воздухе зарядов ВВ различной природы сферической и цилиндрической формы. Установлено, что конфигурация облака продуктов взрыва от цилиндрического заряда при достижении его предельных размеров существенно отлична от сферической формы. Облако продуктов взрыва достигает предельных размеров при величине 25—30 первоначальных радиусов вопреки результатам численного счета, дающего величину, не превышающую 15—16 первоначальных радиусов заряда.