

ОТ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ

Е. В. Миронов¹, Е. А. Петров², А. Я. Корец^{1,3}

¹Красноярский государственный технический университет, 660074 Красноярск, prcom@kgtu.runnet.ru, mir1on1@newmail.ru

²ФНПЦ «Алтай», 659322 Бийск

³Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск

Полученные инфракрасные и ультрафиолетовые спектры поглощения образцов ультрадисперсного алмаза детонационного синтеза позволили сделать предположения относительно кинетики процесса его формирования.

Ключевые слова: ультрадисперсный алмаз (УДА), детонационный синтез, молекулярный азот, метильный радикал.

Результаты экспериментов показали, что ультрадисперсный алмаз (УДА) [1, 2] детонационного синтеза характеризуется структурной неоднородностью. Плотность, элементный состав, высокое содержание функциональных групп и другие параметры УДА значительно отличаются от соответствующих характеристик традиционного алмаза [3–9]. Поэтому возникают различные интерпретации УДА: как алмазоподобной фазы углерода [4], надмолекулярной системы [6], композитного материала [5].

Структурная неоднородность связана со структурной иерархией УДА (алмазное нанозерно размером $2 \div 12$ нм, взрывной кластер размером $20 \div 60$ нм [3]). Структурно-неоднородный первичный взрывной кластер является носителем различных функциональных групп. Кроме работы [3], где было введено это понятие, устойчивость первичного взрывного кластера наблюдалась при изучении окисления [5], в седиментационных исследованиях [6, 7] и при воздействии облучения [8]. Существуют и другие косвенные данные об устойчивости структуры размером $20 \div 60$ нм [9].

С другой стороны, согласно работе [10] УДА формируется в зоне реакции детонационной волны. Следовательно, можно предполагать, что структурная неоднородность УДА — эта информация о процессах в зоне реакции.

Простая оценка показывает, что даже при плотности 1 г/см^3 примеси, составляющие 10 % массы УДА, занимают не меньше четверти объема первичного взрывного кластера. Поэтому экспериментальные результаты необхо-

димо рассматривать с учетом возможного участия функциональных групп УДА, и вся эта информация может помочь в понимании детонационных химических процессов.

Цель данной работы — исследование функциональных групп и гетероатомов УДА и определение их роли в химических процессах при детонационных превращениях.

УЧАСТИЕ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ФОРМИРОВАНИИ УДА

Эксперименты с использованием атомов изотопов показали, что УДА характеризуется повышенным содержанием углерода метильной группы молекулы тринитротолуола (ТНТ) [10–12]. Для объяснения этой закономерности были проанализированы инфракрасные (ИК) спектры образцов УДА, синтезированных из различных взрывчатых веществ (ВВ) (см. таблицу). В последнем столбце таблицы указана величина, пропорциональная концентрации метильных групп в образце. Оптическая плотность D_1 определялась в спектральной области $2920 \div 2975 \text{ см}^{-1}$ как максимум асимметричного С—Н-колебания метильной группы. В спектральной области $2400 \div 2450 \text{ см}^{-1}$ почти для всех образцов отсутствовали полосы поглощения, поэтому оптическая плотность D_0 взята на этих частотах в области прозрачности, m — масса УДА в таблетке. Оценка абсолютного значения концентрации метильных групп в данном случае не принципиальна и приведена, например, в работе [13].

Если разбить образцы на две группы по методу синтеза: тротил — гексоген (ТГ) и дру-

Концентрации метильных групп в образцах УДА

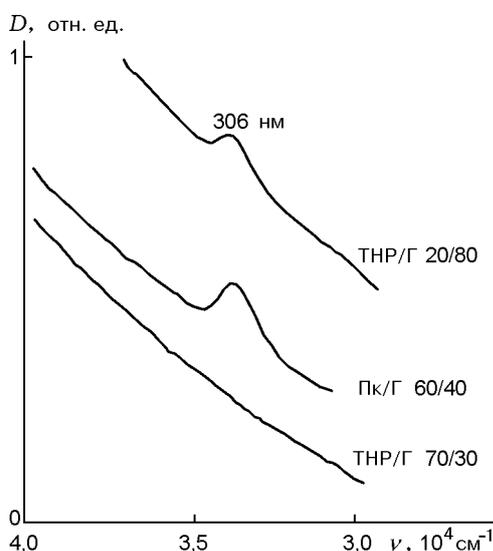
№ п/п	Исходное ВВ	Выход, %		$(D_1 - D_0)/m$, 1/мг	Нормированная концентрация метильных групп
		КУ	УДА		
1	ТГ 40/60	15,0	5,99	0,0285	0,83
2	ТГ 40/60	15,0	5,99	0,0251	0,73
3	ТГ 60/40	16,6	4,4	0,0343	1
4	ТГ 60/40	16,6	4,4	0,0259	0,76
5	Тринитробензол/гексоген 40/60	7,77	4,66	0,0197	0,57
6	Тринитробензол/гексоген 50/50	6,64	3,82	0,0164	0,48
7	Тринитробензол/гексоген 60/40	8,45	5,48	0,0200	0,58
8	Тринитрофенол/гексоген 60/40	5,17	2,6	0,0215	0,63
9	Тринитрофенол/гексоген 40/60	4,89	3,0	0,0199	0,58
10	Тринитрорезорцин/гексоген 70/30	5,37	2,4	0,0194	0,57
11	Тринитрорезорцин/гексоген 20/80	1,91	1,1	0,0175	0,51

Примечание. Для выделения образцов 1–4, 6, 8–11 использовалась хлорная кислота, образец 8 выделялся окислением с использованием кислорода воздуха, образец 6 — окислением в присутствии борного ангидрида [6, 7]. Образцы 4 и 5 были подвергнуты термообработке при 973 К (воздух) и 373 К (воздух) соответственно. КУ — конденсированный углерод.

гие системы, то разница в концентрации метильных групп составит более 25 %, что больше погрешности измерений. Таким образом, эксперимент показал, что если исходное ВВ содержит метильную группу, то оптическая плотность в ИК-диапазоне, соответствующем данной группе, как правило, выше, а значит, выше и концентрация этой группы. Данные результаты полностью согласуются с предположением о химической функции метильных групп УДА. В принципе, химически инертные и энергетически устойчивые метильные группы в состоянии остановить или затормозить любой химический процесс. С другой стороны, основная химическая проблема при формировании УДА-системы — это окисление. Доля кислорода в составе исходных ВВ, как правило, выше доли углерода. Во всех ИК-спектрах присутствовали полосы поглощения, связанные с карбонильными и эфирными группами. Таким образом, большое влияние на формирование УДА оказывают реакции полного и неполного окисления.

Скорее всего, реакции окисления и формирования метильного радикала идут одновременно, но благоприятный режим для их протекания может быть различный. Эн-

тальпия образования метана CH_4 составляет -75 кДж/моль [14]. Энтальпия образования CO (-111 кДж/моль) и CO_2 (-394 кДж/моль) значительно выше [14]. Сравнение скоростей данных реакций — это сложный вопрос. Но, зная структуру детонационной волны и предполагая, что реакции окисления и формирования метильного радикала происходят не только в зоне реакции, но и в диффузионной области, можно применить принцип Ле-Шателье (хотя эти предположения весьма условны). В этом случае вполне вероятно, что при формировании метильного радикала из не полностью разрушенных метильных фрагментов молекулы ТНТ эта реакция будет «опережать» реакцию окисления. Если зерно УДА обладает недостаточным метильным покрытием (скорее всего, это более крупные частицы), то в результате окисления частица разрушится. Содержания изотопных меток CO , CO_2 и неалмазного углерода близки [10–12], и это подтверждает данную мысль. Наконец, метан, энтальпия образования которого относительно невелика, может быть продуктом вторичных химических реакций и образовываться уже после формирования УДА-системы, что и объясняет пониженное содержание изотопной метки в метане [10–12].



УФ-спектры поглощения образцов УДА, синтезированных из различных взрывчатых веществ:

306 нм — полоса поглощения, связанная с А-дефектом, ТНР/Г — тринитрорезорцин/гексоген, Пк — пикриновая кислота

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ ЭНДОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧЕТОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ ГЕКСОГЕНА

Метод меченых атомов показал, что углерод гексогена не полностью участвует в формировании УДА. Например, в составе ТГ 40/60 масса углерода гексогена составляет 39,7 % массы всех атомов углерода в ВВ, и только 14 % массы УДА формируется из этого углерода [15, 16].

Весь этот экспериментальный материал позволяет предположить кинетическую функцию гексогена. В гексогене почти каждый третий атом — это азот. УДА также характеризуется высоким содержанием азота ($\approx 2 \div 3$ %) [4–7]. Одиночные включения азота в зерне УДА отсутствуют, но присутствуют А-дефекты, состоящие из двух атомов азота, так же как и молекулы азота. Анализируя УФ-спектры различных образцов УДА (см. рисунок), можно предположить, что молекулы гексогена в большей степени являются источником А-дефекта УДА. Данный дефект, видимо, свидетельствует о том, что значительное влияние на синтез оказывает формирование молекулярного азота, которое сопровождается значительным поглощением тепла. Процесс, который вызывает изменение энергии на 945 кДж/моль, должен иметь макроскопические проявления. Кон-

центрация А-дефекта в образцах УДА определена в экспериментах [13] и составляет $\approx 10^{18}$ центров/см³. Видимо, благодаря последнему свойству, в условиях неравновесности возникают холодные области, на которые в дальнейшем налипают различные радикалы, формируя функциональный покров УДА.

В данном контексте эндотермические и экзотермические реакции — независимые друг от друга события. Но именно согласование этих процессов определяет оптимальный режим формирования УДА. Частично этому способствует сам неравновесный режим, который создает области с различными концентрациями элементов и с разной локальной температурой. Но согласование эндотермических и экзотермических процессов усиливает этот оптимальный режим.

Данные рассуждения позволяют объяснить и роль температуры при формировании УДА [17]. Для эндотермических реакций принципиален сам факт наличия высокой температуры (3 273 ÷ 4 273 К). Для экзотермических реакций очень важен режим спада температуры. Следовательно, чем выше температура, тем в большей степени формирование метана будет проходить в то же время, что и образование молекулярного азота, а это увеличивает вероятность формирования предельных групп на поверхности УДА. Можно добавить, что в случае возникновения графита в зоне реакции (хотя вероятность этого невелика), в принципе, он может быть сохранен с помощью такого же кинетического механизма.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Результаты экспериментов по синтезу УДА с использованием различных ВВ показывают возможность и необходимость взаимодействия продуктов деструкции. Гексоген или октоген для передачи избыточного давления или для формирования А-дефекта должен взаимодействовать и, значит, смешиваться с тротилом.

Одно из основных препятствий для смешивания и взаимодействия продуктов деструкции тротила и гексогена имеет термодинамическую природу. Зная приближенное значение температуры в химическом пике, время его существования, приближенное значение вязкости

среды и т. д., можно оценить расстояние, на которое прорифундируют продукты деструкции. Для состава ТГ это расстояние изменяется в пределах $0,1 \div 1$ мкм, что существенно меньше размера зерна в случае прессованных ВВ. И следовательно, в целом возможность взаимодействия продуктов деструкции гетерогенных ВВ ограничена. Заметим, что данный подход подразумевает равновесное или равномерное распределение энергии между продуктами деструкции тротила и гексогена. Энергия каким-то образом выделяется из данных взрывчатых веществ и равномерно распределяется между ними. Возможность взаимодействия между продуктами деструкции ВВ означает, что энергия выделяется крайне неравномерно. Повторим, это важный момент, только крайне неравномерное распределение энергии между продуктами деструкции исходных ВВ может привести к тому, что какие-то фрагменты деструкции проходят большее расстояние, видимо, являются носителями этой энергии и, соответственно, взаимодействуют друг с другом.

Полученные в данной работе результаты позволяют предположить, что метильная группа ТНТ разрушается не полностью. Результаты экспериментов [15, 16] свидетельствуют о неполном участии углерода гексогена или октогена в формировании алмазного зерна. Таким образом, можно предполагать, что связь С—Н исходных ВВ является относительно устойчивой. Это предположение логично, так как характеристические колебания С—Н-связей разных фрагментов соответствуют узкой спектральной области и энергия, характеризующая данную связь, относительно постоянна.

Оставшиеся части молекул ВВ характеризуются интересной общей закономерностью. В отношении фрагмента N—NO₂ молекул октогена или гексогена и в отношении бензольного кольца молекулы ТНТ можно говорить о дополнительном ресурсе устойчивости, который имеет коллективный характер и представляет собой эффект сопряжения, можно также говорить и о том, что эти фрагменты молекул ВВ описываются методом резонанса [14]. Поэтому можно предположить, что отличительная особенность молекул исследуемых бризантных ВВ — это оптимизации энергии сопряжения. Для ароматического кольца эта энергия более 150 кДж/моль. Это коллективный эффект, и для развитых мезомерных систем

данная энергия может достигать значительной величины. Результаты данной работы и эксперименты по использованию меченых атомов свидетельствуют, что энергия, выделяющаяся в процессе формирования УДА из ВВ, связана с разрушением системы сопряжения в молекулах ВВ и пропорциональна энергии сопряжения. Энергия сопряжения может выделяться без полной атомизации исходной молекулы, достаточно разрушения отдельных связей и (или) перехода двойных или, точнее, полуторных связей в одиночные. В этом случае достигается выигрыш энергии, а полная атомизация — процесс, как правило, эндотермический.

Таким образом, полученные результаты позволяют представить химические процессы при детонационном синтезе УДА как суперпозицию следующих процессов: выделение энергии сопряжения, окислительная реакция, формирование метильной группы и эндотермическая реакция формирования молекулярного азота. Разница в скоростях окислительной реакции и реакции формирования метильной группы должна существенно влиять на процесс образования конденсированного углерода.

Следует также добавить, что возможность осуществления кинетических процессов резко ограничивает возможность применения законов сохранения при анализе данных процессов.

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. **Greiner Roy N., Phillips D. S., Johnson J. D., Volk F.** Diamonds in detonation soot // Nature. 1988. V. 333. P. 440–442.
3. **Сакович Г. В., Губаревич В. Д., Бадаев Ф. З. и др.** Агрегация алмазов, полученных из взрывчатых веществ // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310, № 2. С. 402–404.
4. **Vereschagin A. L., Sakovich G. V., Komarov V. F., and Petrov E. A.** Properties of ultrafine diamond clusters from detonation synthesis // Diamond and Related Materials. 1993. N 3. P. 160–162.
5. **Губаревич Т. М., Кулагина Л. С., Ларионова И. С.** Особенности элементного состава углеродных продуктов детонационного синтеза // V Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докл. Красноярск, 1991. Т. 1. С. 130–134.
6. **Чиганова Г. А., Чиганов А. С.** Структура и свойства ультрадисперсных алмазов // Неорг. материалы. 1999. Т. 35, № 5. С. 580–583.

7. **Чиганова Г. А.** Физико-химические свойства ультрадисперсного алмаза детонационного синтеза: Дис. ... канд. физ-мат. наук. Красноярск, 1995.
8. **Mironov E., Koretz A., and Petrov E.** Detonation synthesis ultradispersed diamond structural properties investigation by infrared absorption // Proc. 12th Europ. Conf. «Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides&Silicon Carbide». September 2001, Budapest, Hungary // Diamond and Related Materials. 2002. N 3–6. P. 872–876.
9. **Сакович Г. В., Комаров В. Ф., Петров Е. А.** Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы. 2002. № 3. С. 3–18.
10. **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.
11. **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.
12. **Анисичкин В. Ф.** О механизме выделения углерода при детонационном разложении веществ // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 5. С. 100–106.
13. **Корец А. Я., Миронов Е. В., Малый В. П., Петров Е. А.** Физико-химические свойства детонационно синтезированной алмазной фазы, полученные с помощью оптической спектроскопии // Материалы Второй Межрегион. конф. с международным участием. Красноярск, 1999. С. 16–19.
14. **Полинг Л., Полинг П.** Химия. М.: Мир, 1978.
15. **Козырев Н. В., Сакович Г. В., Сен Чел Су, Штейн М. А.** Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов // V Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докл. Красноярск, 1991. Т. 1. С. 176–179.
16. **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.
17. **Анисичкин В. Ф., Долгушин Д. С., Петров Е. А.** Влияние температуры на процесс роста ультрадисперсных алмазов во фронте ДВ // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 1. С. 109–112.

Поступила в редакцию 23/V 2003 г.