

5. Jaworska L. Diamond-ceramic bonding phase composites for application in cutting tools // Ceramic Mater. – 2011. – N 63. – P. 131–137.
6. Mukhopadhyaya A., Raju G.B., Basu B., Suri A.K. Correlation between phase evolution, mechanical properties and instrumented indentation response of TiB₂-based ceramics // J. of the European Ceramic Society. – 2009. – N 29. – P. 505–516.
7. Gua M., Huangb C., Xiao S., Liu H. Improvements in mechanical properties of TiB₂ ceramics tool materials by the dispersion of Al₂O₃ particles // Mater. Sci. and Eng., A. – 2008. – N 486. – P. 167–170.
8. Kalfagiannis N., Volonakis G., Tsetseris L., Logothetidis S. Excess of boron in TiB₂ superhard thin films: a combined experimental and ab initio study // J. of Phys., D: Applied Phys. – 2011. – N 44. – P. 1–7.
9. Subramanian C., Murthy T., Suri A. Synthesis and consolidation of titanium diboride // Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater. – 2007. – N 25. – P. 345–350.
10. De Mestral F., Thevenot F. Ceramic composites: TiB₂-TiC-SiC – part I – properties and microstructures in the ternary system // J. of Mater. Sci. – 1991. – N 26. – P. 5547–5560.
11. Szutkowska M., Smuk B., Boniecki M. Titanium carbide reinforced composite tool ceramics based on alumina // Advances in Science and Technology. – 2010. – N 65. – P. 50–55.

Поступила 05.06.12

УДК 666.233

В. Ю. Долматов, канд. хим. наук

*ФГУП «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог»,
г. Санкт-Петербург, Россия*

К ВОПРОСУ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

Предложен новый механизм образования частиц наноалмаза при детонационном синтезе. Схема процесса следующая: распад молекул тринитротолуола (ТНТ) на радикалы $\text{CH}_3\cdot$, радикалоподобный димер $\text{C}_2\cdot$ и молекул гексогена на $\text{C}_2\cdot$; одновременное образование циклогексана из $\text{C}_2\cdot$ молекулы адамантана в ионизированной форме; взаимодействие алмазоподобного ядра (иона адамантана) с метильной и другими моноуглеродными радикалами; рост частицы ДНА аналогично CVD-процессу. Ионизированная молекула адамантана зарождается в диапазоне от середины зоны химпика до плоскости Чепмена–Жуге, алмазная частица увеличивается в начальной стадии изоэнтропийного (тейлоровского) расширения газообразных продуктов детонации, захватывающих твердые частицы углерода.

Ключевые слова: *механизм образования, ударная волна, зона химпика, тринитротолуол, детонационный наноалмаз, радикалы, циклогексан, адамантан.*

Теория процесса, приводящего к образованию частиц детонационного наноалмаза (ДНА), до сих пор носит дискуссионный характер. Тем не менее, результаты анализа собственных данных и данных других авторов в основном по результатам подрыва сплава тротила с гексогеном (~50/50), позволяет постепенно подходить к пониманию механизма образования ДНА.

Детонационная волна представляет собой единый комплекс ударной волны, на фронте которой начинается разложение взрывчатого вещества (ВВ), зоны химической реакции (химпика), следующей за ударной волной и заканчивающейся в плоскости Чепмена–Жуге,

наконец, тейлоровской волны разгрузки (изоэнтропы), причем энерговыделение продолжается и за плоскостью Чепмена–Жуге.

Распад молекул ВВ обеспечивает довольно высокую концентрацию «свободного» углерода в ограниченной временем и объемом зоне химической реакции. Плотность этой среды («плазмы») составляет $\sim 2,3 \text{ г/см}^3$, и ее трудно считать газообразной.

Удобное для многих исследователей [1–5] представление о том, что в детонационной волне (в действительности в зоне химпика) молекулы ВВ полностью разрушаются на атомы, не реально. Дело в том, что только для разрыва связей С–Н и С–N в ТНТ требуется 3000 кДж/моль, в гексогене – 3071 кДж/моль [6]. В то же время энергия, выделяющаяся при детонации ТНТ, не превышает 809 кДж/моль, гексогена – 1239 кДж/моль, т. е. почти в 3 раза меньше, чем необходимо. В этой связи представления многих исследователей о гомогенизации «свободных» атомов углерода с последующей конденсацией в аморфную углеродную фазу в сочетании с жидкокапельной коалесценцией [1, 2] или с коагуляцией и кристаллизацией углерода на изоэнтропе расширения [7], или с конденсацией углерода из сильно пересыщенного пара по схеме «пар–жидкость–кристалл» [4, 5] вряд ли реальны в качестве единственного или основного механизма образования ДНА. Следует также отметить, что в случае кристаллизации образовавшихся капель жидкого углерода начнется многоточечная кристаллизация алмаза с поверхности капель, а это не приведет к совершенной структуре кубического алмаза, получаемого в результате детонационного синтеза.

Разрыв связей в молекуле ТНТ сопровождается отрывом метильной группы с образованием активного метильного радикала, нитрогруппы и фрагментацией бензольного кольца в «плазме» химпика. Отрыв связей в молекуле гексогена проходит по связям С–N. Наиболее важными компонентами «плазмы» для последующего образования алмаза являются радикалы CH_3^\bullet , CH_2^\bullet , CH^\bullet , C_2H_2 и относительно небольшое количество свободного углерода в виде С и соответствующих ионов. Важным элементом является также и водород в виде H_2 , H , H^+ и H^- [8].

Поскольку в молекулах гексогена (или октогена) отсутствуют связи С–С, а присутствуют связи С–N, именно из этих молекул с наибольшей вероятностью может выделиться углерод в свободном виде. В молекуле ТНТ наиболее вероятно выделение фрагмента молекулы бензола в виде радикалоподобного димера C_2^\bullet .

Скорее всего, существует не один, а несколько механизмов образования частиц ДНА. Первичные фрагменты будущих наноалмазов начинают образовываться из радикалов углеводородов от середины до конца зоны химической реакции (до плоскости Чепмена–Жуге). При этом образуется не бензольное ядро, а циклогексан (энергетически наиболее выгодный). Небольшое количество капель жидкого углерода, образовавшихся по механизму жидкокапельной коалесценции, аморфизируется при расширении газообразных продуктов детонации (ПД) на первом этапе их расширения (на первом этапе изоэнтропы).

При изучении изотопного состава алмазосодержащей шихты, полученной при детонации октогена с ТНТ, меченым ^{13}C по метильной группе, было установлено, что основная часть ДНА в процессе детонационного синтеза образуется из углерода, входящего в состав ТНТ [9]. Аналогичный вывод был сделан при исследовании синтеза из смеси гексогена и ТНТ, меченым ^{14}C в первое положение бензольного кольца ТНТ [10–14]. При этом в образовании алмаза участвуют все атомы углерода ТНТ. При детонации сплава ТНТ/гексоген = 50/50 наноалмазы образуются из углерода ТНТ/гексоген в соотношении 93/7.

Первичным «строительным блоком», скорее всего, является радикалоподобная частица C_2 , вступающая в химическое взаимодействие с такой же частицей с образованием циклогексогена или сразу молекул адамантана.

Присутствие метильных радикалов, в частности из метильной группы ТНТ, в зоне химической реакции может способствовать образованию алмаза через реакцию метильного радикала с радикалоподобной частицей адамантана, аналогично CVD-методу получения алмазных пленок. В газообразных ПД по завершении синтеза ДНА обнаруживается остаточное

количество метана – 0,5–0,7 % (по массе) [15], что также может служить косвенным доказательством возможности участия метильного радикала в процессе роста частицы ДНА.

В обычных условиях синтез адамантана довольно сложен – это многостадийный процесс.

В качестве исходных продуктов используют эфир Меервейна (тетраметилловый эфир бицикло[4,3,1]нонадион–2,6–тетракарбоновой – 1,3,5,7 кислоты) или димер циклопентадиена (метод Шлайера). Однако такие исходные продукты получить очень сложно.

Адамантан – это насыщенный трициклический мостиковый углерод – $C_{10}H_{10}$. Молекула адамантана состоит из трех циклогексановых фрагментов, находящихся в конформации «кресло». Пространственное расположение атомов углерода в молекуле адамантана повторяет расположение атомов в кристаллической решетке алмаза. Уникальность молекулы адамантана заключается в том, что она является одновременно жесткой и практически свободной от напряжений. Молекула адамантана обладает высокой симметрией и термостойкостью.

Обычно углеводороды, структура которых образована только σ -связями (как в случае адамантана), химически инертны. Несмотря на это, адамантан и его производные реакционноспособны. Так, адамантан-катион существенно стабильнее других третичных карбокатионов. Повышенная стойкость этого катиона связана с участием удаленных центров молекулы в делокализации заряда.

Важен тот факт, что количество соединений, способных изомеризоваться в адамантановую структуру, огромное. В зоне химической реакции находится небольшое количество алюминия, являющегося катализатором таких изомеризаций. Зародыши (возможно, адамантана) начинают возникать в зоне химика, а их рост – в начале разлета ПД.

Замена ТНТ в сплаве с гексогеном (60/40) на тринитробензол (метильная группа отсутствует) при одинаковом массовом соотношении и практически одинаковой плотности заряда (соответственно 1,65 г/см³ и 1,69 г/см³) приводит к снижению выхода ДНА в 1,5 раза (с 8,4 до 5,48 % (по массе)) [16]. При этом количество углерода в сплаве тринитробензол/гексоген уменьшается незначительно – на 1,6% (с 26,6 % (по массе) – в случае применения ТНТ до 25,0% масс. с тринитробензолом). Таким образом, метильный радикал ТНТ играет очень важную роль в образовании наноалмаза. Частицы ДНА растут по диффузионному механизму за счет химических реакций, протекающих на их поверхности при адсорбции свободных углеводородных радикалов. В процессе роста алмазной частицы ее поверхность постоянно покрыта углеводородными радикалами.

Рост частицы ДНА прекращается вследствие двух факторов:

- накопления дефектов структуры по мере роста частицы и прекращения перехода sp^2 -гибридизированного углерода (например, метильного радикала) в sp^3 -гибридизированный «алмазный» углерод;
- исчерпывания углеводородных радикалов.

Вывод

По мнению автора, достаточно вероятен один из следующих механизмов образования ДНА: распад в зоне химической реакции ТНТ на радикалы C_2^{\bullet} и метильный радикал, образование из C_2^{\bullet} циклогексана, который в результате каталитического действия ионизированного алюминия изомеризуется в адамантан; адамантан служит алмазоподобным зародышем будущей частицы ДНА. Дальнейший рост наноалмаза происходит за счет взаимодействия с метильным, метиленовым или иным низкомолекулярным водородсодержащим радикалом углерода.

Запропоновано новий механізм утворення частинок наноалмазу при детонаційному синтезі. Схема процесу наступна: розпад молекул тринітротолуолу (ТНТ) на радикали CH_3^{\bullet} , радикалоподібний димер C_2^{\bullet} і молекул гексогену на C_2^{\bullet} ; одночасне утворення циклогексану з C_2^{\bullet} молекули адамантану в іонізованій формі; взаємодія алмазоподібного ядра (іона

адамантана) з метільною та іншими моноуглецевими радикалами; зростання частинки ДНА аналогічно CVD-процесу. Іонізована молекула адамантана зароджується в діапазоні від середини зони хіміка до площини Чепмена-Жуге, алмазна частинка збільшується в початковій стадії ізотропного (тейлорівського) розширення газоподібних продуктів детонації, захоплюючи тверді частинки вуглецю.

Ключові слова: механізм утворення, ударна хвиля, зона хіміка, тринітротолуол, детонаційний наноалмаз, радикали, циклогексан, адамантан.

In the present work we have suggested a new mechanism of formation of nanodiamond particles during detonation synthesis. The process diagram is following: decay of trinitrotoluene (TNT) molecules to radicals $CH_3\cdot$, radical-like dimer $C_2\cdot$, and hexogen molecules – to $C_2\cdot$; formation of cyclohexane from $C_2\cdot$ or right away ionized adamantane molecules; interaction of diamond-like core (adamantane ions) with methyl and other monocarbon radicals; growth of DND-particle like CVD-process. Origin of the ionized adamantane molecule occurs over the range a center of chemical peak zone to the Chapman-Jouguet plane, growth of a diamond particle goes on in a starting stage of isentropic (taylor) expansion of detonation gases, capturing solid carbon particles.

Keywords: mechanism of formation, shock wave, chemical peak zone, trinitrotoluene, detonation nanodiamonds, radicals, cyclohexane, adamantane.

Литература

1. Численное исследование эволюции состава продуктов детонации в процессе детонационного синтеза алмаза / Ю. А. Бабушкин, А. И. Лямкин, Г. А. Чиганова, А. М. Ставер // Межрегион. конф. с междунар. участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры», Красноярск, 1996 г.: Сб. докл. – Красноярск: КГТУ, 1996. – С. 9–13.
2. Бабушкин А. Ю., Лямкин А. И. О механизме образования ультрадисперсного алмаза при детонационном синтезе и зависимости его выхода от внешних условий // IV Всерос. конф. «Физикохимия ультрадисперсных систем», Москва, 1999 г.: Сб. науч. тр. – М: МИФИ, 1999. – С. 125–128.
3. Лямкин А. И. Образование наноалмазов при динамическом воздействии на углеродсодержащие соединения: Дис. д-ра ... физ.-мат. наук. – Защищена 25.10.2007, г. Красноярск.
4. Даниленко В. В. Фазовая диаграмма наноуглерода // Физика горения и взрыва. – 2005. – **41**, № 4. – С. 110–116.
5. Даниленко В. В. Особенности синтеза детонационных наноалмазов // Физика горения и взрыва. – 2005. – **41**, № 5. – С. 104–116.
6. Бреусов О. Н. К вопросу о механизме динамического синтеза алмаза из органических веществ // Хим. физика. – 2002. – **21**, № 11. – С. 110–112.
7. Лобойко Б. Г., Любятинский С. Н. Зоны реакции детонирующих твердых взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. – 2000. – **36**, № 6. – С. 45–64.
8. Physical-chemical model of Processes at Detonation Synthesis of Nanodiamonds / V. P. Tolochko, V. M. Titov, A. P. Chernyshev et al. // Diamond and Related Materials. – 2007. – **16**, N 12. – P. 2014–2017.
9. Исследование процесса разложения в детонационной волне изотопным методом / В. Ф. Анисичкин, Б. Г. Дерендяев, В. А. Коптюг и др. // Физика горения и взрыва. – 1988. – **24**, № 3. – С. 121–122.
10. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов / Н. В. Козырев, П. М. Брыляков, Г. В. Сакович и др. // ДАН АН СССР. – 1990. – **314**, № 4. – С. 889–891.

11. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов / Н. В. Козырев, Г. В. Сакович, Сен Чел Су, М. С. Штейн // V Всесоюзн. совещ. по детонации, Красноярск, 5–12 авг. 1991 г.: Сб. докл. – Черногловка: ИМТЕХ. – 1991. – Т. 1. – С. 176–179.
12. Синтез алмазных кластеров взрывом / Г. В. Сакович, В. М. Титов, Е. А. Петров, Н. В. Козырев // X Междунар. конф. «HERF», Любляна, Югославия. – 1989. – С. 179–188.
13. Новый тип искусственных алмазов и физико-химические основы их получения / Г. В. Сакович, Е. А. Петров, В. Ф. Комаров, Н. В. Козырев // XXIV Междунар. симпозиум «Ceramics-2000». – S. A. – 1992. – С. 37–58.
14. New type of artificial and physical-chemical fundamentals of their creation / G. V. Sacovich, E. A. Petrov, V. F. Komarov, N. V. Kozurev // Proceeding of the NATO advanced research workshop on conversion concerts for commercial applications and disposal technologies of energetic systems. Moscow, May 1994; Kluwer academic publishers. – 1997. – Sreies 1, Vol. 14. – P. 55–72.
15. Сакович Г. В., Брыляков П. М. Синтез алмазных кластеров взрывом // Сб. тез. докл. 10 междунар. конф. «High energy rate fabrication», Любляна, Югославия. – 1989. – С. 179–188.
16. Петров Е. А. Исследование физико-химических процессов детонационного синтеза наноалмазов // Междунар. науч.-техн. и метод. конф., 22–24 дек. 2004 г., Казань: Сб. докл. – 2004. – С. 881–888.

Поступила 27.04.12

УДК 57.08

А.П. Возняковский¹, д-р хим. наук, **Г.П. Богатырева²**, д-р техн. наук

¹Федеральное унитарное государственное предприятие «НИИ синтетического каучука им. акад. С. В. Лебедева», г. Санкт-Петербург, Россия

²Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ: ГИДРОФИЛЬНЫЕ? ГИДРОФОБНЫЕ?

Эксперименты по криогенной очистке поверхности детонационных наноалмазов от молекул воды подтверждают гидрофобные свойства поверхности наноалмаза. Часто наблюдаемые гидрофильные свойства поверхности наноалмазов в большей степени являются результатом адсорбирования воды.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, поверхностная характеристика детонационного наноалмаза, криогенная сушка.

Experiments on cryogenic purification of detonation nanodiamonds surface from water molecules makes us confidence in manly hydrophobic character of their surface. Frequently observed hydrophilic character of detonation nanodiamonds surface, in a large degree, is due to the adsorption water.

Key words: detonation nanodiamond, surface characteristics of detonation nanodiamond, cryogenic purification.

Возможности практического применения детонационных наноалмазов (ДНА) обусловлены чистотой продукта и физико-химическими характеристиками их поверхности