

УСЛОВИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ПРИ ИХ ВЫДЕЛЕНИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ

А.Л. Верещагин

Детонационные наноалмазы сопоставлены со свойствами застывших капель из закалённого стекла, обладающих чрезвычайно высокими внутренними механическими напряжениями (капли принца Руперта). Рассмотрены условия обработки детонационных наноалмазов, приводящие к их разрушению. Критически проанализированы ранее известные результаты по выделению, обработке и применению ДНА с учетом возможности механического разрушения. Высказаны суждения о возможности консолидации ДНА.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, капли принца Руперта, условия сохранения и разрушения.

ВВЕДЕНИЕ

Детонационные наноалмазы (ДНА) [1] образуются в результате резкого охлаждения капель жидкого углерода в неокислительных средах. Вследствие кристаллизации с поверхности образуются частицы с аномально высоким внутренним напряжением. Так для ДНА деформация настолько велика, что приводит к тетрагональному искажению кристаллической решетки [2]. Таким образом, ДНА можно рассматривать как метастабильный материал с большой внутренней энергией состоящего из аморфного ядра и кристаллической оболочки. Аналогом ДНА с этой точки зрения можно представить капли закаленного стекла, полученные при охлаждении непосредственно холодную воду, известные под названием капли принца Руперта (КПР).

Частицы такого стекла характеризуются высокими внутренними напряжениями. Вследствие этого стекло обладает не только повышенными прочностными характеристиками, но и высокой хрупкостью. Скорость разрушения таких частиц составляет по данным высокоскоростной киносъемки 1500-1800 м/сек, что ближе к скорости детонации ВВ [3].

При исследовании осколков разорвавшихся КПР было установлено [4], что их фрактальная размерность $D = 1.06 \pm 0.09$, она отличается от фрактальной размерности (как правило, 2) для многих хрупких ма-

териалов, что авторы связывают с особенностью системы, характеризующейся высокими сжимающими напряжениями на поверхности (100-160 МПа) и растягивающими напряжениями (50-80 МПа) в ядре [5] и из КПР длиной 7-12 см и диаметром шарика 1.0-1.5 см преимущественно образовывались частицы с размером меньше 800 мкм из них 25% с диаметром меньше 88 мкм.

Для термически закаленного строительного и автомобильного стекла, сжимающие напряжения на поверхности находятся в диапазоне 60-200 МПа, а внутренние растягивающие – 30-100 МПа [6]. Размер осколков изменяется в диапазоне от 3 до 10 мм, в зависимости от толщины листового стекла [6].

Для пластинок химически упрочненного стекла толщиной от 1,8 до 2,2 мм (Corning 0317 при замене ионов натрия на ионы калия) сжимающие поверхностные напряжения достигали 1000 МПа, а внутренние превышали 200 МПа, вследствие этого образовавшиеся осколки не превышали 1 мм [7].

В связи с наличием аналогии между ДНА и КПР целью настоящей работы является оценка возможности механического разрушения ДНА в процессах их выделения и переработки, критически проанализировав известные результаты исследований ДНА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Метастабильность ДНА

Величины микронапряжений ДНА и КПР представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Метастабильность ДНА и КПР

Образец	Микронапряжения, МПА	Источник
ДНА, 4...6 нм	10000	1
КПР, сжимающие / растягивающие напряжения	100-160/50-80	5
Закаленное автомобильное стекло сжимающие / растягивающие напряжения	60-200/30-100	6
Химически упрочненное стекло сжимающие / растягивающие напряжения	1000/200	7,8

Из представленных данных следует, что запас внутренней энергии у ДНА в несколько раз выше, чем у КПР и у химически упрочненного стекла марки Corning 0317. При этом можно полагать, что разрушению ДНА должны образовываться осколки субнанометрового диапазона и газы.

Величины плотности запасенной энергии для ряда материалов и ДНА сопоставлены в таблице 2.

Таблица 2 – Плотность запасенной энергии

Образец	Плотность запасенной энергии, МДж/м ³	Источник
Закаленное стекло	0,06-1,0	7
Сплавы с памятью формы	10	7
Химические источники тока	1000	7
Азид свинца при 50% плотности	10000	7
ДНА	1375	*

*расчет был проведен для порошка ДНА с насыпной плотностью 0,5 г/см³ и энтальпией образования 2 750 кДж/кг [9].

Из представленных данных следует, что по величине запасенной энергии ДНА уступает только ВВ, поскольку избыточная энергия ДНА концентрируется на границе

раздела аморфной и кристаллической фаз, а у ВВ – в химических связях. В связи с представленными данными можно предположить, что разрушение или уменьшение толщины сжимающей кристаллической оболочки частиц ДНА будет приводить к их взрывному разрушению.

2. Механическое разрушение

При обработке ДНА в планетарной мельнице с центростремительным ускорением 60 g было обнаружено выделение азота и водорода, что свидетельствует о разрушении частиц ДНА [10]. (При обработке ДНА в течение 15 минут в атмосфере воздуха произошел взрыв, причиной которого могло быть выделение водорода.) Однако, при исследовании ДНА после механоактивации в течение 10 минут электронной микроскопией высокого разрешения с разрешением 1 нм [10], не было обнаружено конденсированных продуктов разрушения первичных частиц ДНА. Поэтому, принимая во внимание представленные выше данные, можно утверждать, что при разрушении частиц ДНА происходит их дробление на осколки размером меньше 1 нм с выделением растворенных в ядре частицы водорода и азота. Отметим также, что наличие олигомеров и инертной атмосферы (аргон) в планетарной мельнице при центростремительном ускорении шаров 90g, не приводит к разрушению ДНА [11] вероятно вследствие того, что олигомеры выполняют роль смазки снижая ударное давление на частицы ДНА.

3. Разрушение сжимающей оболочки в результате химической реакции

Поверхностный кристаллический слой ДНА находится под сжимающим давлением порядка 10 ГПа, что должно приводить к увеличению углов связей С-С относительно стандартного значения 109°28' для sp³ состояния. Наличие такого напряженного состояния в поверхностном слое ДНА может объяснить наличие двух максимумов поглощения в спектре ЯМР ДНА по С13 [9].

В качестве аналогов ДНА с системой напряженных связей можно рассмотреть низкомолекулярные циклоалканы – циклопропан и циклобутан (у которых связь С-С сжата). Сравнение реакционной способности по реакциям присоединения фазы ДНА и циклопропана и циклобутана приведено в таблице 3.

**УСЛОВИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ПРИ
ИХ ВЫДЕЛЕНИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ**

Таблица 3 – Реакции присоединения ДНА, циклопропана и циклобутана

Вещество	Температура начала реакции, К	Источник
Гидрирование		
ДНА	573	9
циклопропан	375	12
циклобутан	453	
Разрыв связи С-С (изомеризация)		
циклопропан	753	13
циклобутан	693	14
ДНА (графитизация)	1200	9
Окисление		
ДНА	703	9
Алмазы ДАС, ДАГ и АСМ 1/0	863 843 923	9
циклопропан	753*	-
циклобутан	693*	-
Азотирование		
ДНА	673	9
циклопропан	753*	-
циклобутан	693*	-

*можно предположить, что окисление и азотирование возможно при разрыве связи С-С при изомеризации.

Энергия разрыва связи С-С для циклоалканов и ДНА представлена в таблице 4.

Таблица 4 – Энергия разрыва связи С-С

Вещество	Энергия разрыва связи С-С, кДж/моль	Источник
циклопропан	272	15
циклобутан	264	15
этан	377	15
ДНА (C _{sp3} -C _{sp3})	347	16

Возможно, что на реакционной способности ДНА сказывается наличие растворенных газов внутри частиц. При повышении температуры происходит повышение расклинивающего давления и тем самым активируются поверхностные связи С-С.

Так, при обработке ДНА водородом, начиная с 573 К, обнаруживается выделение HCN [17]. При повышении температуры обработки свыше 873 К начинают выделяться аммиак и метан, что можно связать с процессом восстановления HCN. Таким ме-

тодом можно практически полностью газифицировать образец ДНА или после снижения толщины кристаллической оболочки ниже критической величины происходит разрушение частиц ДНА.

По данным термического анализа ДНА вступают в реакцию с азотом с экзоэффектом, начиная с температуры 673 К, что вступает в противоречие с известными термодинамическими данными [17]. Если допустить, что при взаимодействии ДНА с азотом протекает реакция образования молекул дициана (CN)₂, то в этом случае энтальпия образования ДНА должна составлять величину не менее +120 кДж/моль. На основании других расчётов значение энтальпии образования ДНА оценивают порядка 40 кДж/моль [9].

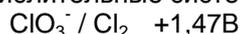
Можно предположить, что стандартные термодинамические расчеты в настоящее время не учитывают внутреннее напряжение частиц ДНА.

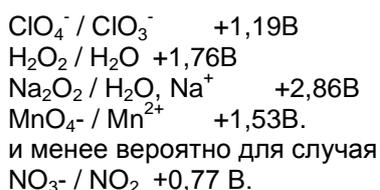
4. Окисление поверхностной фазы в процессе выделения (очистки)

Для выделения ДНА из продуктов детонации используют окислительные среды, окисляющие неалмазные формы углерода и растворяющие неорганические примеси. Обычно температура процесса не превышает 573 К [18], и окисления ДНА не происходит, поскольку их температура начала окисления составляет 703 К [9]. В связи с этим можно предположить, что физический взрыв ДНА может происходить в окислительной среде с температурой выше 703 К.

5. Окисление поверхностной фазы в электрохимических процессах - хромирование

При исследовании микроструктуры электроосажденного хрома из электролита с частицами ДНА было обнаружено методом РФЭС отсутствие ДНА в покрытии [19]. В свете представленных выше предположений можно допустить уменьшение толщины сжимающего слоя ниже критического значения в результате окисления, что привело к разрушению наночастиц ДНА. Сопоставляя RedOx потенциалы пары Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺ (+1,33 кислая среда) можно предположить, что полное разрушение частиц ДНА возможно при электролизе и в растворах электролитов, содержащих следующие окислительные системы в кислой среде:





К физическому разрушению частиц ДНА может привести и участие ДНА в процессах горения, но пока таких данных не имеется.

6. Действие лазерного излучения и потока электронов

Облучение ДНА фотонами импульсного Nd: YAG лазера с длиной волны 1064 нм, приводило к бурному разложению ДНА [20]. Авторы полагают, что за счет многофотонного возбуждения аморфной фазы ДНА происходит быстрый физический процесс, приводящий к разрушению частиц ДНА. Причем, дезинтеграция ДНА сопровождающийся выделением СО и СО₂ и образованием графитовых сфероидальных наночастиц на поверхности (алмазы статического синтеза в этих условиях не взрываются).

К такому же физическому взрыву приводило и облучение частиц ДНА пучком электронов электронного микроскопа.

Отметим также, что лазерное облучение образцов закаленного стекла фемтосекундным лазером в зону остаточного напряжения приводило к разрушению образцов [6].

Остаточные напряжения в закаленном стекле снимали также подрывом небольшого количества взрывчатого вещества [6].

7. Сопротивление процессам компактирования и спекания.

При изучении возможности спекания ДНА ставилась задача получения материала с аномально высокой теплопроводностью монокристаллического алмаза. Для этого гетерофазную систему ДНА нужно превратить в гомофазную. Многочисленные попытки [21] не привели к созданию такого материала. Очевидно, для осуществления такого процесса компактирования следует учитывать напряженную природу частиц ДНА, и применить метод превращения ДНА в однофазную систему. Отметим, что импульсный нагрев ДНА выше критической температуры может привести к физическому взрыву.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Такой характер строения ДНА можно также объяснить кинетической моделью их синтеза [22], основанной на представлениях о решающей роли фоновых возбуждений

кристаллических решеток объектов. Путем линеаризации и решения кинетического уравнения Фоккера-Планка, записанного для пространства размеров объектов, показано, что функция плотности распределения наночастиц по размерам имеет множество локальных максимумов и множество локальных нулей. Локальные максимумы соответствуют наиболее устойчивым размерам наночастиц, а локальные нули – неустойчивым размерам, при которых происходит полное разрушение наночастиц (плотность распределения равна нулю). Такой вид неустойчивости формально означает возможность упомянутых взрывов наноалмазов в процессе их синтеза.

Таким образом, на основании представленных данных можно утверждать, что быстропротекающее взрывное физическое разрушение ДНА наступает, когда расклинивающее давление аморфной фазы превышает сжимающее давление кристаллической фазы. Это происходит при высокоэнергетическом ударе, импульсном нагреве аморфной фазы и уменьшении толщины сжимающей кристаллической оболочки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Верещагин, А.Л. Детонационные наноалмазы Барнаул, АлтГТУ, 2001, 176с.
2. Верещагин, А.Л., Структура детонационных наноалмазов / А.Л. Верещагин, Г.С. Юрьев // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. – № 3.– С. 312-318.
3. Chaudhri, M.M. Explosive Disintegration of Thermally Toughened Soda-Lime Glass and Prince Rupert's Drops // Phys. Chem. Glasses; Eur. J. Glass Sci. Technol. B. – 2006, V.47– №2.– P.136-141.
4. Silverman, M.P. Fragmentation of Explosively Metastable Glass / M.P. Silverman, W. Strange, J. Bower, L. Ikejima // Phys. Scr. 85 (2012) 065403 (9pp) doi:10.1088/0031-8949/85/06/065403
5. Johnson, W. Rupert's Glass Drops: Residual-Stress Measurements and Calculations and Hypotheses for Explaining Disintegrating Fracture / W. Johnson, S. Chandrasekhar // J. Mat. Proc. Tech. – 1992. – V.31–P. 413-440.
6. Glass, S.J. Unlimited Release Stressed Glass Technology for Actuators and Removable Barrier Applications /S.J. Glass, M.E. Warren, K.J. Schwing, A.S. Tappan // SANDIA REPORT SAND2007-4106 Printed July 2007, 18 p.

УСЛОВИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ПРИ ИХ ВЫДЕЛЕНИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ

<http://prod.sandia.gov/techlib/access-control.cgi/2007/074106.pdf>.

7. R. Tandon and S. J. Glass, "Controlling the Fragmentation Behavior of Stressed Glass," pp. 77-91 in *Fracture Mechanics of Ceramics Vol. 14, Active Materials, Nanoscale Materials, Composites, Glass, and Fundamentals*, Edited by R. C. Bradt, D. Munz, M. Sakai, and K. W. White, Springer, 2005. Presented at the 8th International Symposium on Fracture Mechanics of Ceramics, February 25-28, 2003, Houston, TX.

8. Глебов, Л.Б. Влияние диффузионных напряжений на свойства ионообменных слоев на щелочноцирконосиликатных стеклах / Л.Б. Глебов, С.Н. Державин, С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский, О.С. Щавелев // *Физика и химия стекла*, 1991. – т.17. – №2. – С.293-298.

9. Верещагин, А.Л. Свойства детонационных наноалмазов.: изд-во Алтайск. гос. техн. ун-та, 2005, 137с.

10. Верещагин, А.Л., Механическое разрушение алмазоподобной фазы углерода / Верещагин А.Л., Барабошкин К.С. // В сборнике: *Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры. Материалы Межрегиональной конференции с международным участием*. Красноярск, КрГТУ, 1996. С. 43-44.

11. Шкодич, В.Ф. Влияние механоактивированных наноалмазов на процессы структурообразования в термореактивных олигомерах / В.Ф. Шкодич, В.Ф. Абубакиров, А.В. Наумов, Н.Ф. Шкодич, С.В. Наумов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – Т.15. – №11. – С.102-105.

12. Engstrom, J.R. Reaction of cyclopropane, methylcyclopropane, and propylene with hydrogen on the (111) and (110)-(1 X2) surfaces of iridium / J.R. Engstrom, D.W. Goodman // *J. Phys. Chem.* – 1990. –V.94.–P. 396-409.

13. Chambers, T.S. Kinetics of the Thermal Isomerization of Cyclopropane /T.S. Chambers, G.B. Kistiakowsky // *J. Am. Chem. Soc.* – 1934.– V. 56.– №2.– P. 399–405. DOI: 10.1021/ja01317a036.

14. Beadle, P.C. Pyrolysis of Cyclobutane / P.C. Beadle, D.M. Golden, K.D. King, S.W. Benson // *J.*

Am. Chem. Soc.– 1972.– V. 94.– №9.– P. 2943–2947. DOI: 10.1021/ja00764a008.

15. http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/en/ch/2/vlu/alkane/cycloalkane_struktur.vlu/Page/vsc/en/ch/2/oc/stoffklassen/systematik_struktur/cyclische_verbindungen/carbocyclisch/cycloalkane/cyclobutanstruktur_vscml.html.

16. J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4th ed. (1993).

17. Верещагин, А.Л. Взаимодействие атмосферного азота с алмазоподобной фазой углерода / А.Л. Верещагин, Л.А. Петрова // *Ультрадисперсные порошки, материалы, наноструктуры: сборник материалов межрегиональной конференции (Красноярск, 17-19 декабря 1996)*. – Красноярск: Изд. КГТУ, 1996. – С. 42-43.

18. Губаревич, Т.М. Химическая очистка ультрадисперсных алмазов / Т.М. Губаревич, Р.Р. Сатаев, В.Ю. Долматов // в сборнике: *V Всесоюзное совещание по детонации*, Красноярск, КрГТУ, 1991. Т.1, С.135-139.

19. Верещагин, А.Л. Влияние алмазоподобной фазы углерода на микроструктуру электроосажденного хромового покрытия / А.Л. Верещагин, И.И. Золотухина, П.М. Брыляков, В.Д. Губаревич, С.А. Черных, Н.В. Бычин, В.Ф. Комаров // *Сверхтвердые материалы*. – 1991. – № 1. – С. 46-49.

20. Lin, K.-W. / Laser-induced Intracluster Reactions of Oxygen-Containing Nanodiamonds / K.-W. Lin C.-L. Cheng H.-C. Chang // *Chem. Mater.*, 1998, 10 (7), pp. 1735–1737. DOI: 10.1021/cm980016c.

21. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П. А. Витязь [и др.]; под общ. ред. П. А. Витязя. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 381 с.

22. Lin E.E. Kinetics of Formation of Structures Revealing Quantum Properties. Scientific Research Publishing, Inc., USA. 2016.

Верещагин Александр Леонидович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО АлтГТУ, 659305, г.Бийск, ул. Героя Советского Союза Трофимова, дом 27, тел. (3854)435318, e-mail: val@bti.secna.ru.