

11. Невозмущающие методы диагностики быстропротекающих процессов / Под ред. Доктора техн. наук А.Л. Михайлова. Саров: ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ", 2015.
12. В.А. Аринин, Б.И. Ткаченко Применение проективных преобразований при метрологической обработке изображений. Труды РНТОРЭС имени А.С. Попова. Серия: Цифровая обработка сигналов и ее применение. Выпуск VII-2. 2006. С.464.
13. С.М. Бахрах, В.Ф. Спиридонов, А.А. Шанин Метод расчета течений неоднородной среды в лагранжево-эйлеровых координатах // ДАН СССР. 1984. В.4, С. 829-833.
14. С.М. Бахрах, С.В. Величко, В.Ф. Спиридонов И др. Методика ЛЭГАК-3D расчета трехмерных нестационарных течений многокомпонентной сплошной среды и принципы ее реализации на многопроцессорных ЭВМ с распределенной памятью // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Методики и программы численного решения задач математической физики. 2004. Вып. 4. С.41-50.
15. В.Г. Морозов, И.И. Карпенко, С.Е. Куратов, С.С. Соколов, Б.Н. Шамраев, Л.В. Дмитриева, "Теоретическое обоснование феноменологической модели ударноволновой чувствительности ВВ на основе ТАТБ". "Химическая физика", том 14, N 2-3, 1995.
16. С.М. Бахрах, Н.А. Володина, М.О. Зайцева, И.И. Карпенко, А.Д. Ковтун, В.А. Комрачков, Ю.М. Макаров, В.Г. Морозов, Л.А. Рябчун Экспериментальное и численное исследование развития процесса детонации ВВ типа ТАТБ // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Математическое моделирование физических процессов. 2005. Вып. 1, С. 41-56.

## МЕТОД КАЛОРИМЕТРИИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

*А.Л. Верещагин, Н.В. Бычин, Е.А. Петров*

Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного  
технического университета им. И.И. Ползунова, Бийск, Россия

Для изучения возможности определения энергосодержания детонационных наноалмазов (ДНА) предлагается использовать метод реакционной калориметрии с использованием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

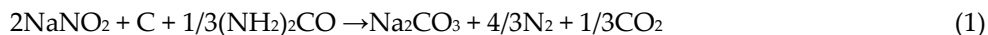
Реакции СВС протекают при температурах не менее чем при 1500 – 1700 °С, что ограничивает возможности применения стандартных инструментальных методов для изучения механизма и термодинамики этих процессов. В связи с этим для изучения классических высокотемпературных безгазовых процессов СВС был разработан специальный метод электротеплового взрыва [1]. Для изучения механизма низкотемпературных реакций применялись стандартные методы термического анализа. Так, исследование тепловыделения реакции титана с органическими веществами проводилось методом калориметрии [2]. Однако, проведение реакции при атмосферном давлении не обеспечило полноту протекания реакции, что показало ограниченность этого метода. Изучение механизма азотирования ферросилиция в режиме горения изучали в условиях динамического нагрева до температуры 1100 °С на ДТА/ТГ анализаторе [3]. Для исследования СВС процессов с участием водорода, протекающих при температуре 600 °С, применялись методы ДСК [4] и ТГА [5]. Для изучения горения смесей нитратов и нитритов щелочных и щелочноземельных металлов с углем использовали дериватограф МОМ при нагревании образцов до 900 °С [6]

### Объект исследования и методика эксперимента

Детонационные наноалмазы реакционноспособны – вступают в реакции окисления, замещения, присоединения, карбидообразования [7]. Однако, на настоящее время не описаны

реакции с ДНА в самораспространяющемся режиме. Целью настоящей работы является изучение возможности исследования реакции СВС с участием ДНА.

**Экспериментальная часть.** В качестве модельной реакции была выбрана СВС реакция образования карбоната натрия [8]. Выбор был обоснован тем, что карбонат натрия плавится без разложения при 851 °С [9], а смесь состава



с нулевым кислородным балансом устойчиво горит при атмосферном давлении с количественным выходом карбоната. Расчетная температура горения этой смеси составляет 1840 °С, а расчетное удельное тепловыделение – 3,28 кДж/г [8], причем температура кипения карбоната натрия оценивается 2200 °С. Это, вместе взятое, позволяет рассчитывать на использование данной реакции в аналитических целях, сопоставляя процесс с ДНА и углеродом.

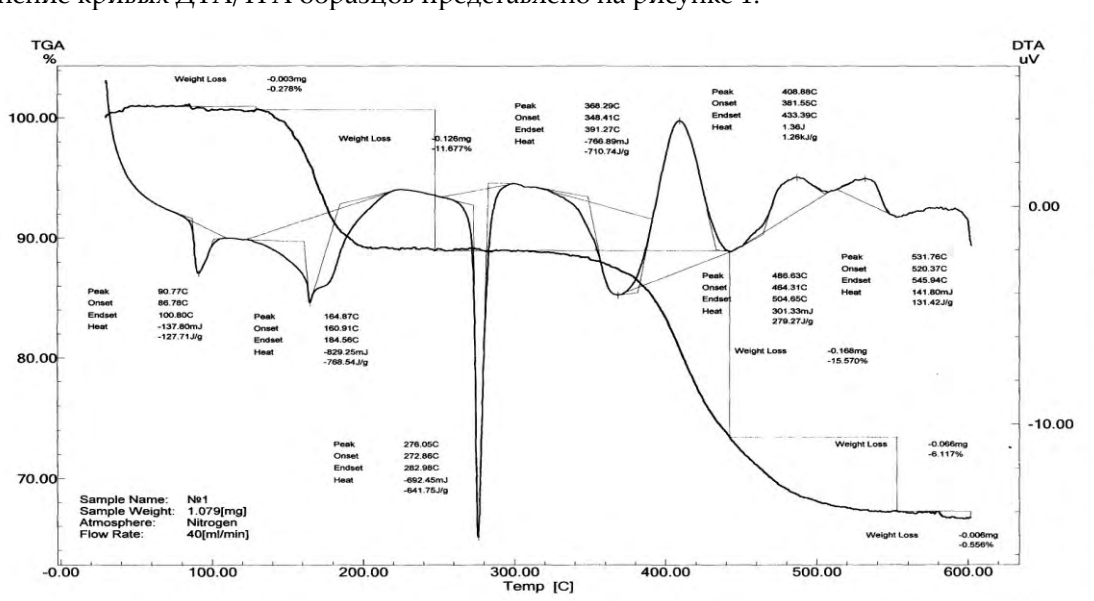
Для приготовления смесей использовали NaNO<sub>2</sub> «хч» ГОСТ 4197-74 (содержание основного вещества не менее 99%), уголь активированный марки БАУ-2 ГОСТ 6217-74 (АУ), мочевины ГОСТ 2081-2010 марка Б (содержание основного вещества 99,7%), детонационный наноалмаз – продукт марки УДА Г-ВО (ТУ 84-1124-87), высушенный до постоянной массы при температуре 110 °С (содержание алмазной фазы – не менее 99%).

Перед сжиганием исходные компоненты измельчались до дисперсности менее 50 мкм и перемешивались в заданном массовом соотношении. Порошкообразная смесь массой около 1 мг помещалась в алюминиевую чашечку и в открытом виде помещалась в ячейку прибора.

Взаимодействие компонентов между собой изучали в условиях динамического нагревания со скоростью 10 °С/мин до температуры 600 °С на ДТА-ТГА-анализаторе «Shimadzu-60» в атмосфере азота при атмосферном давлении. Использовался азот 99.9% степени чистоты и пропускался со скоростью ~40 см<sup>3</sup>/мин. Прибор был прокальброван по индию (температура плавления 156,6°С, теплота плавления 28,45 Дж/г). Для обработки получаемых данных использовалось стандартное программное обеспечение прибора.

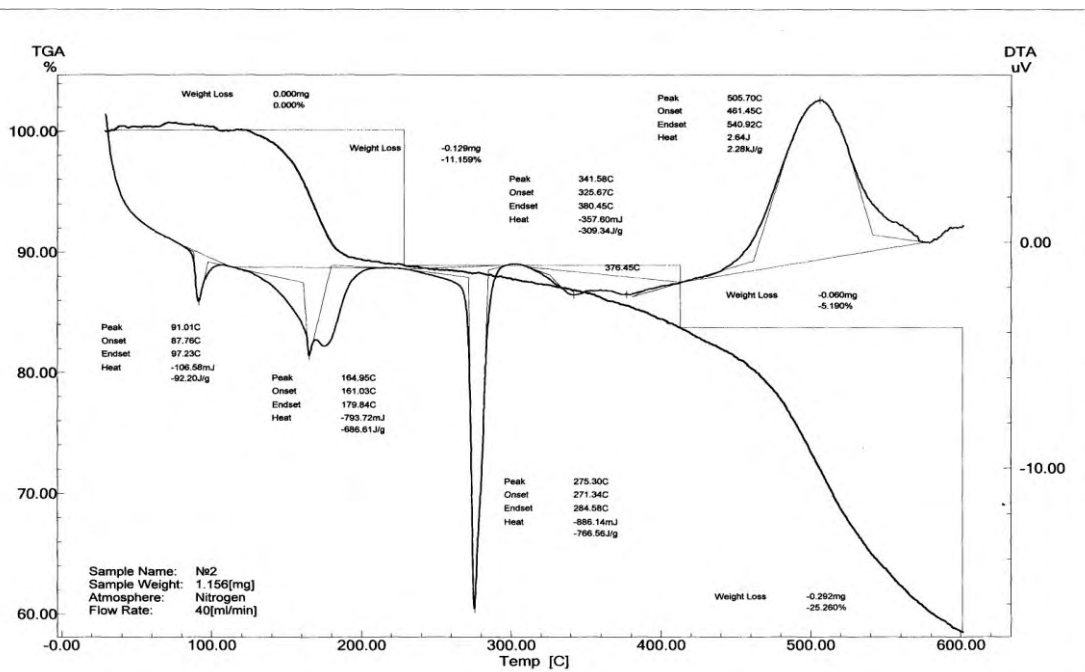
### Закономерности реакции

Сравнение кривых ДТА/ТГА образцов представлено на рисунке 1.



а) кривые ДТА/ТГА смеси нитрита натрия, АУ и мочевины

Рисунок 1а. Кривые ДТА/ТГА нагревания смесей синтеза карбоната натрия



б) кривые ДТА/ТГА смеси нитрита натрия, ДНА и мочевины

**Рисунок 1б.** Кривые ДТА/ТГА нагревания смесей синтеза карбоната натрия

При проведении этих опытов предполагалось протекание реакции по уравнению (1), расчетная потеря массы при 100%-ном выходе карбоната натрия составляет 41,1 %. В случае смеси с АУ потеря массы составила 33,4%, а в случае с ДНА – 41,6%. На основании этих данных можно предположить, что по формальному признаку реакция в случае смеси с ДНА прошла количественно, а в случае АУ – на 80%. Следует отметить, что условия сжигания (атмосферное давление) и масса смеси 1 мг *a priori* не предполагает 100% выхода вследствие тепловых потерь. При осмотре алюминиевых тиглей, где протекала реакция горения, было обнаружено – рисунок 2 – отличия в их цвете и характере протекания процесса.

**Рисунок 2.** Внешний вид алюминиевых тиглей после опыта: слева – опыт с АУ; справа – с ДНА

Из сравнения изображений следует, что реакция в случае ДНА прошла в большей степени (продукты белого цвета) и с диспергированием жидких продуктов сгорания. Такой характер горения можно объяснить и выделением дополнительного количества газов, находящихся внутри ДНА при повышенном давлении [7]. В процессе окисления ДНА толщина их сжимающей внешней

кристаллической оболочки уменьшается, достигая критической величины, и в результате чего происходит нанозифический взрыв ДНА, приводящий к диспергированию реакционной массы, что иллюстрирует рисунок 2. О возможности протекания такого процесса сообщалось в предыдущей работе [10].

Как следует из представленных выше данных, поведение образцов отличается при температурах свыше 300 °С. Для идентификации происхождения наблюдавшихся тепловых эффектов реакционной смеси был проведен термический анализ ДТА/ТГА индивидуальных компонентов и бинарных смесей окислителя нитрита натрия с горючими компонентами – мочевиной и углем, взятых в тех же соотношениях как в исходной смеси. Анализируя полученные данные можно прийти к следующим выводам.

Нитрит натрия характеризуется эндоэффектом без потери массы при температуре 165 °С и значением 118 Дж/г (фазовый переход). При температуре 283,5 °С нитрит натрия плавится (теплота плавления 775 Дж/г), а при температуре свыше 320 °С начинает разлагаться.

Процесс нагревания мочевины характеризуется эндоэффектами в области 20 – 200 °С, что связано с плавлением и последующим термолизом [11] с образованием биурета и последующей цепочки превращений.

Поведение смеси мочевины и нитрита натрия при нагревании указывает на стабилизирующее взаимодействие нитрита натрия после фазового перехода с мочевиной до температуры 417 °С, причем интенсивное разложение смеси происходит при 508 °С. Возможный механизм стабилизации мочевино-нитритной смеси связан с общеизвестным применением производных мочевины для стабилизации порохов, например [12].

Нитрит натрия и АУ начинают взаимодействовать после окончания плавления нитрита натрия с продуктами его разложения, начиная с температуры 410 °С. Причем разложение протекает в две стадии. Возможно, это связано с тем, что гидрофобная поверхность угля препятствует гомогенизации компонентов смеси в расплаве, и последующее окисление происходит после повышения активности щелочной среды расплава.

Таким образом, из анализа данных, представленных на рисунке 2, следует, что начинающий разлагаться жидкий нитрит натрия вступает в реакцию с АУ – температура начала окисления 348 °С, три стадии) и ДНА – 481 °С, одна стадия). Причем на стадию окисления углерода не накладываются другие процессы, что позволяет использовать ее для аналитических целей. Также расплавленный нитрит натрия не вступает в реакцию с алюминиевым тиглем. Отметим, что температура начала окисления ДНА на воздухе составляет 430 °С [7]. Различие в характере окисления, возможно, связана с тем, что поверхность АУ гидрофобна, а плотность ДНА (3,1 г/см<sup>3</sup>) выше плотности нитрита натрия (2,1 г/см<sup>3</sup>), а его плотность выше плотности АУ (0,4-1,0 г/см<sup>3</sup>) [13]. Вследствие этого реакция ДНА с окислителем должна протекать в конденсированной фазе, а АУ – на границе жидкой и газовой фаз.

Тепловые эффекты окисления ДНА и АУ продуктами разложения нитрита из данных кривых Рис. 1,а (три стадии) и ДНА (одна стадия) составляют соответственно 1,67 и 2,28 кДж/г смеси (расчетное тепловыделение – 3,28 кДж/г для реакции с углеродом), что можно связать с неравновесным характером протекания процесса. Увеличение массы образца для снижения теплотерь при проведении опыта на данном оборудовании нецелесообразно из-за диспергирования продуктов реакции. Разницу в теплоте окисления можно было бы отнести (*ceteris paribus*) к разнице в энтальпиях образования изучавшихся аллотропных модификаций углерода. Однако, условия проведения опыта не обеспечивают полноту протекания реакции и проводить оценку энтальпии образования ДНА по разнице в теплоте реакции с расплавленным нитритом натрия пока не представляется возможным. Для этого представляется целесообразным исследование процесса при повышенном давлении и с прибором, функционирующим в диапазоне температур до 1100 °С. Тем не менее, полученные данные достоверно свидетельствуют о более высоком значении стандартной энтальпии образования ДНА по сравнению с АУ. На основании

этих данных можно полагать, что для аналитических целей может использоваться следующая реакция



между расплавленным нитритом натрия и фазой углерода. Установлена стадийность процесса окисления, что можно также использовать в аналитических целях для описания реакционной способности углеродных фаз.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что при горении состава с ДНА в реакции СВС образования карбоната натрия, ДНА окисляются с диспергированием реакционной массы, что может быть объяснено их физическим взрывом при уменьшении толщины сжимающей кристаллической фазы за счет ее окисления и догоранием в газовой фазе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-19070 мк.

### Список литературы

1. К.В. Попов, В.А. Князык, А.С. Штейнберг Исследование высокотемпературного взаимодействия Ti с В методом электротеплового взрыва // Физика горения и взрыва, 1993, Т.29, № 1, с. 82-87.
2. Э.И. Перов, В.А. Новоженов Калориметрическое исследование взаимодействия титана с органическими веществами // Химия растительного сырья, 1997, № 1, с. 29-33.
3. Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, В.Д. Китлер, О.Г. Витушкина О механизме и закономерностях азотирования ферросилиция в режиме горения // Физика горения и взрыва, 2006, Т.42, №3, с.71-78.
4. Liquan Li, Tomohiro Akiyama, Jun-ichiro Yagi Reaction mechanism of hydriding combustion synthesis of  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  // Intermetallics, 1999, 7, p.671-677.
5. Liquan Li, Tomohiro Akiyama, Toshiaki Kabutomori, Jun-ichiro Yagi Effects of Hydrogen Pressure and Cooling Rate on the Hydriding Combustion Synthesis of  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  Studied by Thermogravimetry and X-ray Diffraction // Materials Transactions, JIM. 1999, V.40, №10, p. 1079-1083.
6. А.П. Глазкова А.П., Ю.А. Казарова, А.В. Савельев Об окислении угля нитритами и нитратами // Физика горения и взрыва, 1983, Т.19, №3, с.65-73.
7. А.Л. Верещагин Свойства детонационных наноалмазов. – Барнаул, изд-во АлтГТУ, 2005, 133с.
8. А.Л. Верещагин Препаративный самораспространяющийся синтез оксидов. – Бийск. – изд-во АлтГТУ, 2013, 147с.
9. Lide, David R., ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics (90<sup>th</sup> ed.). Boca Raton, Florida: CRC Press., 2009, 2760 p.
10. А.Л. Верещагин Условия механического разрушения детонационных наноалмазов при их выделении и переработке //Ползуновский вестник, 2017, № 1, с. 73-77.
11. Е.В. Агафонова, Ю.В. Мощенский, М.Л. Ткаченко Определение термодинамических параметров плавления сульфаметоксазола, триметопропиима, карбамида, никодина и их двойных эвтектик методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Журнал физической химии.– 2013, Т.87, №8, с.1291-1294.
12. Matteo Gallidabino, Francesco S. Romolo, Celine Weyermann Characterization of volatile organic gunshot residues in fired handgun cartridges by headspace sorptive extraction // Anal. Bioanal. Chem., 2015, v.407, №23, p.7123–7134.
13. Т.М. Бекиров Первичная переработка природных газов. М.; Химия, 1987, 256с.