

## Образование углерода с алмазоподобной решеткой при СВС процессах

*Н.И. Радишевская\**, *А.Ю. Назарова*, *О.В. Львов*, *Р.В. Минин*

*Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия*

*\*osm.ninaradi@yandex.ru*

**Аннотация.** Установлено, что при получении алюмомагнезиальной шпинели  $MgAl_2O_4$  методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе  $MgO-Al_2O_3-Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O-Al$  с добавками бора в количестве 2 мас.% в продуктах обнаружена микропримесь углерода. Исследованы фазовый состав, структура и морфологические особенности поверхности образцов. ИК-спектроскопический анализ показал, что углерод имеет алмазоподобную решетку, подобную решетке детонационных алмазов. Показано, что в волне горения в скоростных процессах СВС протекают низкоэнергетические ядерные реакции (бор-протонная реакция). На основании полученных экспериментальных данных предложен вероятный механизм формирования углерода в продуктах синтеза.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, шпинель, углерод, LENR-реакции.

### 1. Введение

Исследования последних лет показали, что важную роль в понимании процессов горения играет диагностика микроструктурных превращений в волне горения, а также в зафронтальных постпроцессах, формирующих конечные продукты синтеза [1]. Изучение разнообразных факторов, характеризующих состав, структуру и строение продуктов СВС, определение механизмов горения систем позволит эффективно управлять процессом синтеза, получая материалы с заданными характеристиками и свойствами.

Из оксидов магния и алюминия, используя в качестве горючего порошок алюминия с добавками бора в количестве 1 и 2 мас.%, а также окислителя нитрата магния  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , нами методом СВС была получена алюмомагнезиальная шпинель  $MgAl_2O_4$ . Преимущества такого энергосберегающего синтеза заключаются в получении шпинели в одну стадию, быстроте протекания реакций, простоте оборудования и малоотходности производства.

Однако в конечных продуктах синтеза в данной системе (прессованные образцы) был обнаружен углерод с алмазоподобной решеткой, не содержащийся изначально в исходных компонентах. Исследования, проведенные нами ранее [2], показали отсутствие углерода в исходных реагентах. Появление углерода в структуре шпинели, по нашему предположению, может быть связано с трансмутацией элементов, протекающей при низкоэнергетических ядерных реакциях (LENR). На возможность осуществления таких реакций при СВС-процессах указывалось в статье Громова А.А., где в результате алюмотермической реакции ( $Fe_2O_3+Al$ ) в продуктах синтеза был обнаружен кальций Ca [3]. Известны также работы Корниловой А.А. по ядерной трансмутации стабильных и радиоактивных изотопов в растущих биологических объектах [4].

После длительного непризнания существования низкоэнергетических ядерных реакций, связанного с непониманием механизмов их протекания, накопление достоверных результатов, успешно осуществленных отечественных и зарубежных исследований LENR [5–8] способствовало возрастанию интереса к данной теме. Лидерами разработок этого направления в современной физике являются Япония и США. В 2013 году в штате Миссури (США) был открыт Институт ядерного возрождения (Sidney Kimmel Institute for Nuclear Renaissance — SKINR), нацеленный целиком на исследования низкоэнергетических ядерных реакций. Активные исследования в этой области начались также в Италии, Франции, Германии, Китае, Бразилии, Южной Корее, Тайване, Турции и Швейцарии. В Индии с 2017 года возобновлена государственная программа исследований по холодному синтезу.

Теоретическое обоснование возможности протекания LENR при низких температурах было предложено Высоцким В.И. [9]. Однако механизмы, вызывающие эти реакции, до сих пор полностью не изучены. Целью нашей работы является синтез методом СВС алюмомагнезиальной шпинели в системе  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O-Al}$  с добавками бора, изучение фазового состава, структуры продуктов синтеза и установления возможной причины появления углерода в составе шпинели.

## 2. Экспериментальная часть

При приготовлении реакционной смеси для синтеза алюмомагнезиальной шпинели использовали оксиды магния  $\text{MgO}$  (чда, 99.4%), алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (хч, 98%), порошок алюминия (АСД-4, 99.2%) и шестиводный нитрат магния  $\text{Mg(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (хч, 99.04%). Для увеличения термичности смеси добавляли аморфный бор (аморфный Б-99А, 99.3%) в количестве 1 и 2 мас.%. Смесь рассчитывали исходя из формулы шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  с небольшим избытком алюминия.

Полученную шихту тщательно перетирали в агатовой ступке до получения однородной массы. Исследовали прессованные образцы в виде цилиндров высотой  $h = 33\text{--}35$  мм и диаметром 20 мм с пористостью 45–47%.

Синтез шпинели осуществляли методом СВС при атмосферном давлении на воздухе в градиентной печи сопротивления, устройство которой приведено в статье [2]. Воспламенение происходило в верхней части образцов. Сгорание образца протекало в течение нескольких секунд. Измерение температурно-временных профилей при СВ-синтезе шпинели проводили с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР5-ВР20 диаметром 100 мкм, помещенной в центр верхней части образцов. Содержание адсорбированного и связанного углерода определяли в исходных компонентах на экспресс-анализаторе АН-7529. Идентификацию исходных и полученных продуктов СВ-синтеза осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (Shimadzu XRD 6000, фильтрованное  $\text{Co K}_\alpha$ -излучение). Структурные особенности изучали с помощью ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700) в КВт. Морфологию поверхности и элементный состав синтезированных продуктов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Philips SEM 515, оснащенный системой локального микрорентгеноспектрального анализа EDAX. Излучение газов в процессе горения смесей регистрировали в оптическом диапазоне  $\lambda = 200\text{--}1100$  нм спектрометром Ocean Optics HR 4000 CG-UV-NIR (200–1100 нм).

## 3. Экперимент и обсуждение результатов

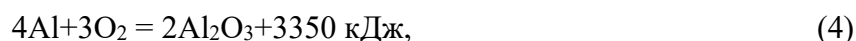
Алюмомагнезиальную шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  получали методом СВС с добавками бора 1 и 2 мас.% в виде прессованных образцов. Кислород, необходимый для синтеза шпинели, поступал из воздуха и образовывался во время разложения нитрата магния (1):



Как показали исследования, повышение концентрации бора в образцах приводит к уменьшению максимальной температуры синтеза с 1730 до 1550 °С, что, по-видимому, связано с плавлением образующегося оксида бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Начальные температуры горения  $T_0$  также уменьшаются с 900 до 465 °С. В результате синтеза в режиме теплового взрыва максимальные температуры горения достигают 2800 °С [2].

Ведущими реакциями в данной системе, являются реакции окисления алюминия, однако тепловыделение в системе начинается с окисления бора (2–4) [10].





За счет протекания экзотермических реакций осуществляется саморазогрев шихты, после чего начинается процесс синтеза шпинели, также протекающий с выделением тепла (5):



Проведенный рентгенофазовый анализ с участков поверхности образца с 2 мас.% В обнаружил присутствующие в нем углеродсодержащих фаз, таких как алмаз (Cubic), С-лонсдейлит (Hexagonal), чаоит (Hexagonal) [10]. Исследование элементного состава продуктов синтеза на сканирующем электронном микроскопе PhilipsSEM 515 подтвердило содержание углерода в образцах с 2 мас.% В (Рис.1). С меньшим количеством бора (1 мас.% В) углерод не определяется, причем на одном образце встречаются участки с разной морфологией поверхности, что указывает на недостаток в системе бора.

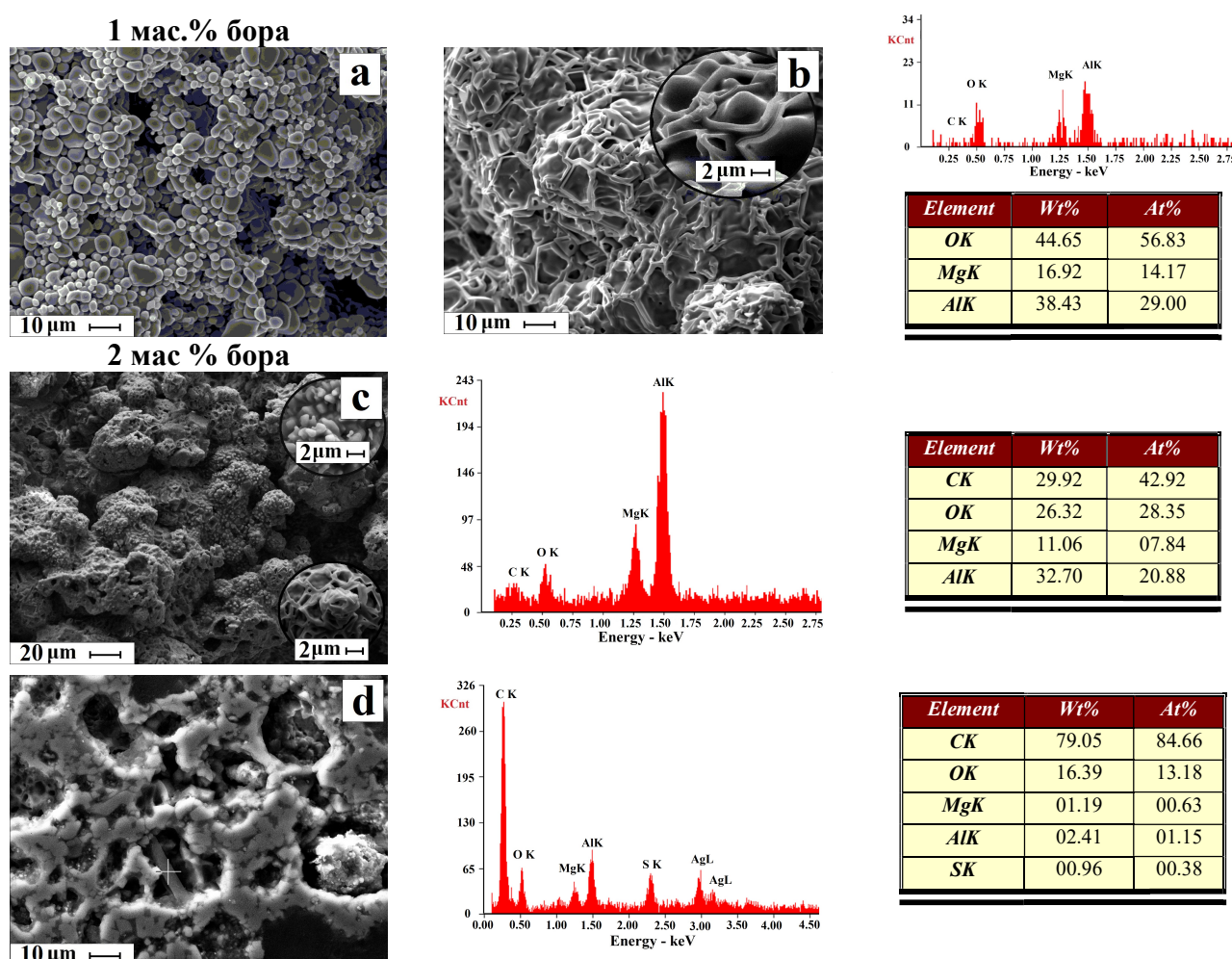


Рис. 1. Морфология поверхности и EDS анализ образцов шпинели с различным содержанием бора (PhilipsSEM 515), где а), б) 1 мас.% В, излом; с) 2 мас.% В, излом (последнее горение), д) 2 мас.% В, шлиф (тепловой взрыв), на б) и с) приведены увеличенные участки микроструктуры.

Все образцы содержат Mg, Al и O, характерные для алюмомагнезиальной шпинели. На изломе присутствуют произвольно ориентированные кристаллы шпинели с менее четкой

распывчатой огранкой, в том числе скелетной футляровидной формы, между которыми имеются поры. Скелетные кристаллы образуются в условиях быстрого остывания и характерны, например, для магматических расплавов. В образце, полученном в результате теплового взрыва, обнаруживается углерод как в межзёренном пространстве (рис. 1-d), так и в поре в виде кристалла углерода удлиненно-призматической формы, выросшего в матрицу образца. EDS-анализ подтверждает наличие углерода в кристалле. С увеличением содержания бора количество углерода в образцах увеличивается, поэтому в первую очередь определяли концентрацию углерода в исходном боре. Она составила  $C = 0.095$  мас.%, что очень мало и углерод не мог попасть в таком количестве с исходными реагентами.

ИК-спектроскопический анализ подтвердил наличие углерода с алмазоподобной решеткой в образце с 2 мас.% В (Рис. 2).

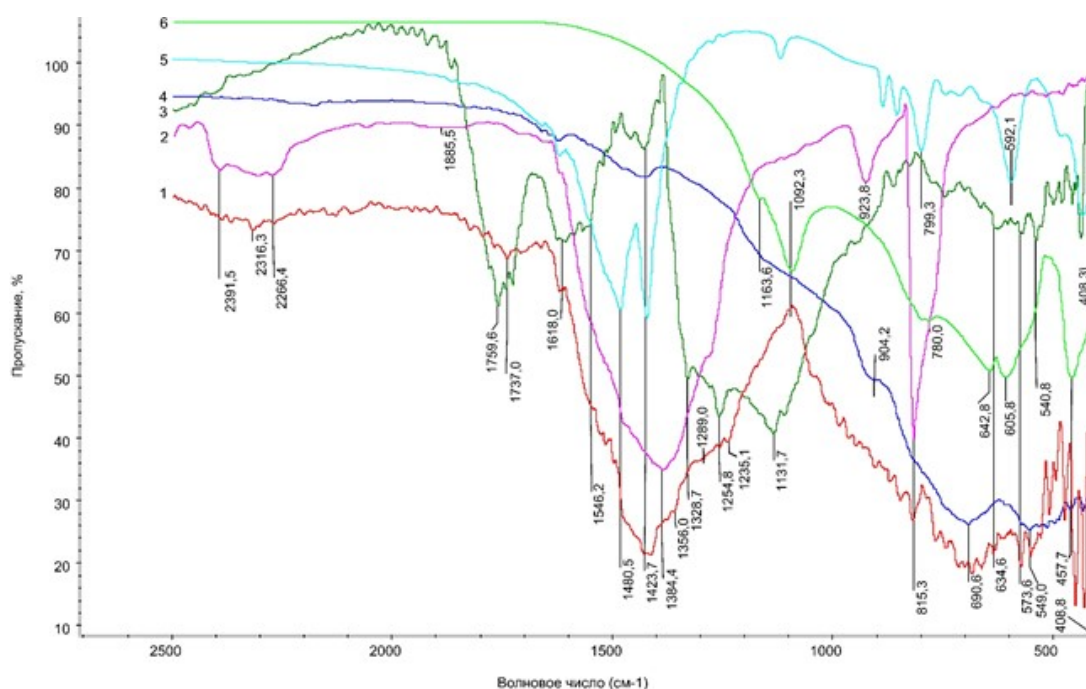


Рис. 2. ИК-спектры алюмомагнезиальной шпинели, полученной методом СВС в диапазоне  $400\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ , где 1) продукт с добавкой 2 мас.% В (тепловой взрыв); 2) гексагональный нитрид бора BN; 3) детонационный алмаз марки УДА-СТП; 4)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , полученная СВС методом без добавки бора; 5)  $\text{MgCO}_3$ ; 6) серый корунд. ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700.

В продуктах синтеза образца с добавкой бора 2 мас.% (тепловой взрыв) присутствует шпинель  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Колебания тетраэдрически координированного магния  $[\text{MgO}_4]$ , входящего в ее структуру, проявляются при  $690.6\text{ см}^{-1}$ , а октаэдрически координированного алюминия  $[\text{AlO}_6]$  – при  $549.0\text{ см}^{-1}$ . Нитрид бора определяется колебаниями связей при  $1384.4\text{ см}^{-1}$  и  $815.3\text{ см}^{-1}$  и относится к гексагональной модификации  $\alpha\text{-BN}$ . При  $1618.0\text{ см}^{-1}$  наблюдается деформационное колебание связи  $\delta(\text{OH})$  в Н-ОН. ИК-спектр образца шпинели с добавкой бора 2 мас.% сопоставлялся с детонационным алмазом марки УДА-СТП. Широкая полоса поглощения алмаза в интервале  $1328.7\text{--}1108.0\text{ см}^{-1}$  проявляется также на спектре образца в виде широкого плеча. Известно, что при высоких температурах и давлении атомы азота N перемещаются в решетке алмаза и объединяются в группы. Так, А-центры состоят из двух атомов азота в соседних позициях кристаллической решетки. Если же два А-центра сливаются вместе с вакансией между ними, то образуется В1-центр. На спектре образца присутствует агрегированный азот в А- и В1-центрах алмазных дефектов при  $1289.0\text{ см}^{-1}$  и  $1328.7\text{ см}^{-1}$  соответственно [11.]. Однако отсутствуют примесные изолированные одиночные

атомы азота (С-центры), содержащиеся в детонационном алмазе при  $1131.7 \text{ см}^{-1}$ . Это может служить косвенным подтверждением высокого давления при синтезе шпинели с добавкой бора 2 мас.% и связано с взаимопревращением дефектов при высоком давлении и температуре:  $C \rightarrow A \rightarrow B$  (1). Полосы поглощения  $\delta(C-C)$  в алмазе при  $634.6 \text{ см}^{-1}$  и  $573.6 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются на спектре образца шпинели с добавкой бора. При взрывном методе синтеза алмазов получают микрокристаллы со значительными дефектами и с примесью лонсдейлитной фазы. В нашем случае на ИК-спектрах продуктов также определяется фаза лонсдейлита, проявляющаяся полосой поглощения при  $1235.1 \text{ см}^{-1}$  [12]. Большой острый пик с максимумом при  $1423.7 \text{ см}^{-1}$ , выделяющийся на ИК-спектре образца, характерен для микровключений карбонатов  $\nu(CO_3^{2-})$ . На рисунке приведен спектр карбоната магния, имеющий в этой области поглощение. Он накладывается на широкую полосу нитрида бора. Полосы поглощения при  $1737.0 \text{ см}^{-1}$  и  $1759.7 \text{ см}^{-1}$  обусловлены присутствием карбонильных ( $>C=O$ ) и мостиковых (C-O-C) групп продуктов окисления углерода. На ИК-спектре шпинели, полученной СВС методом без добавки бора, но с большим содержанием нитрата магния в шихте, практически отсутствуют колебания связей углерода, но обнаруживается полоса поглощения при  $457.7 \text{ см}^{-1}$ , характерная для  $\alpha-Al_2O_3$  и содержащаяся также в сером корунде, приведенном на рисунке для сравнения. Таким образом, углерод, образующийся в результате скоростного высокотемпературного СВС в продуктах, содержащих 2 мас.% бора, имеет алмазоподобную решетку. Фиксируется присутствие карбонатов.

Элементарная ячейка шпинели  $AB_2O_4$  представляет собой куб, образованный 8 молекулами  $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$  [13]. Кислород формирует кубическую гранецентрированную плотнейшую упаковку. Между атомами кислорода в элементарной ячейке шпинели существуют 96 пустот: 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических (Рис. 3). Образование твердого раствора между  $MgAl_2O_4$  и  $Al_2O_3$  (алюминий изначально берется в избытке) приводит к появлению катионных вакансий в кристаллической решетке. Малый радиус катиона бора ( $RB^{3+} = 0.020 \text{ нм}$ ) в  $B_2O_3$ , полученного по реакции 2, позволяет диффундировать  $B^{3+}$  в кристаллическую решетку шпинели, занимая свободные пустоты и катионные вакансии. При формировании структуры шпинели катион магния из октаэдрического положения (в оксиде  $MgO$ ), переходит в тетраэдрическое, раздвигая анионы кислорода на 58.6% (или на  $0.0434 \text{ нм}$ ), что приводит к сжатию прилегающих к нему пустых и занятых бором кислородных октаэдров (тетраэдров) и искажению смежных структур [13].

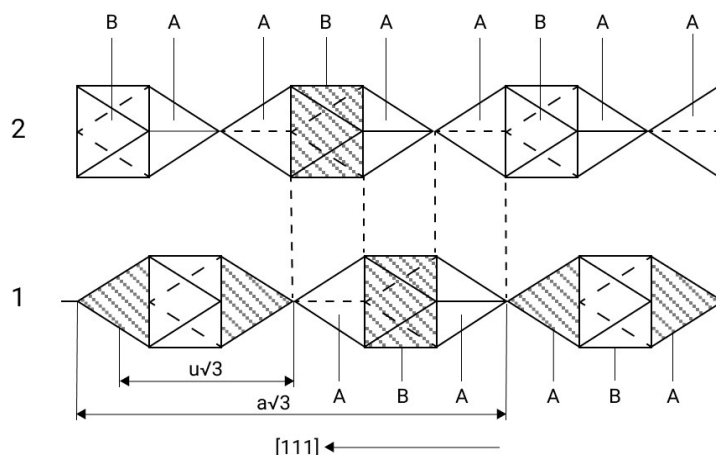


Рис. 3. Чередование пустых и заполненных кислородных тетраэдров и октаэдров вдоль направления  $[111]$  шпинелидной структуры (заполненные пустоты заштрихованы): 1) тетраэдрические (А) и октаэдрические (В) пустоты вдоль оси третьего порядка; 2) цепочка октаэдров и тетраэдров, прилегающая к 1. Цепочки раздвинуты на произвольное расстояние, где  $a$  – параметр кристаллической решетки,  $u$  – кислородный параметр.

Внедренные катионы бора усиливают связи катион-анион и уменьшают пустотность решетки. Резкий скачок повышения температуры, быстрота протекающих реакций, увеличение объема при окислении алюминия способствуют увеличению давления внутри решетки при формировании структуры шпинели, что вызывают огромное давление на примеси и газы, оказавшиеся в замкнутом пространстве пор и между зёрнами. Образование протонов и ионов гидроксония на поверхности алюминия [2], восстановление бора (реакция 3), их взаимодействие между собой — все это создает условия для протекания бор-протонной реакции (6):



Гелий, обнаруженный в спектре отходящих газов, подтверждает протекание LENR-реакций [2].

#### 4. Выводы

Предложен вероятный механизм образования углерода. Дальнейшее изучение LENR-реакций, протекающих внутри инертных матриц веществ, позволит получать композиционные материалы с новыми функциональными свойствами. Благодаря такому подходу открываются большие и в настоящее время труднообозримые в полном объеме перспективы. Выполненная работа может быть полезна при осмыслении возможных геологических процессов, протекающих при повышенных температурах и давлении в недрах Земли.

#### 5. Список литературы

- [1] А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, *Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетку*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013.
- [2] N.I. Radishevskaya, O.K. Lepakova, A.Yu Nazarova, O.V. L'vov, V.D. Kitler, R.M. Gabbasov; R.V. Minin, Characteristics of phase formation during combustion of the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-Al-B system, *Ceramics International*, Vol. **48**, 13948, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.01.279
- [3] А.А. Громов, А.М. Громов, Е.М. Попенко, А.В. Сергиенко, О.Г. Сабинская, Б. Рааб, У. Тайпель, Об образовании кальция в продуктах горения железоалюминиевых термитов в воздухе, *Журнал физической химии*, том **90**, 1578, 2016, doi: 10.7868/S0044453716100137
- [4] А.А. Корнилова, В.И. Высоцкий, Синтез и трансмутация стабильных и радиоактивных изотопов в биологических системах, *Ядерная физика*, том **9**, 52, 2017.
- [5] E.G. Tertyshnic, I.E. Epifanova, Experimental researchs of possibility of the application of low energetic nuclear reactions in the future energetics, *International Journal of Applied and Fundamental Research*, vol. **5**, 105, 2020, doi: 10.17513/mjpf.13078
- [6] D.J. Nagel, Expectations of LENR Theories, *Journal of Condensed Matter Nuclear Science*, vol. **26**, 15, 2018.
- [7] G.L. Wendt, C.E. Irion, Experimental Attempts to Decompose Tungsten at High Temperatures, *Journal of the American Chemical Society*, vol. **44**, 1887, 1922.
- [8] А.Г. Пархомов, К.А. Алабин, С.Н. Андреев, С.Н. Забавин, А.Г. Соболев, Т.Р. Тимербулатов. Никель-водородные реакторы: тепловыделение, изотопный и элементный состав топлива, *РЭНСИТ*, вып. **9**, 74, 2017, doi: 10.17725/rensit.2017.09.074.
- [9] В.И. Высоцкий, С.В. Адаменко, М.В. Высоцкий, Формирование и использование когерентных коррелированных состояний заряженных частиц в физике каналирования в

кристаллах, *Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования*, том. **4**, 105, 2010.

- [10] Nina Radishevskaya, Olga Lepakova, Anastasya Nazarova, Oleg Lvov, Vladimir Kitler, Ramil Gabbasov, Roman Minin Formation of carbon with a diamond-like lattice during the production of spinel  $MgAl_2O_4$  by a combustion synthesis, *Diamond & Related Materials*, vol. 142, 1, 2024, doi: 10.1016/j.diamond.2024.110807
- [11] A. Haque, R. Sachan, J. Narayan, Synthesis of diamond nanostructures from carbon nanotube and formation of diamond-CNT hybrid structures, *Carbon*, vol. **150**, 388, 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.05.027
- [12] D.C. Smith, G. Godard, UV and VIS Raman Spectra of natural lonsdaleites: Towards a recognised standart, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. **73**, 428, 2009, doi: 10.1016/j.saa.2008.10.025
- [13] Л.Б. Хорошавин *Шпинелидные наноогнеупоры*. Екатеринбург: Изд. УрО РАН, Россия, 2009.