

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА НАНОАЛМАЗОВ АДСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

К.С. Барабошкин, Н.В. Козырев, В.Ф. Комаров

Адсорбционным методом исследовано изменение текстуры наноалмазов, полученных при детонации во взрывной камере от состава литых смесей тротила с гексогеном, октогеном, бициклооктаном и тенем. Сопоставлением данных взрывного эксперимента и результатов исследования порошков алмазного углерода (АУ), получены закономерности изменения удельной площади поверхности, объемов пор и распределения объемов пор АУ по характерным размерам от давления и температуры в точке Чепмена – Жуге. Высказано предложение о механизме образования АУ.

В настоящее время не существует единого мнения относительно механизма синтеза наноалмазов в детонационной волне (ДВ) из собственного углерода взрывчатых веществ (ВВ). В работах [1, 2] предполагается, что их образование происходит в области термодинамической стабильности алмаза путем непосредственной конденсации из газовой фазы, по-видимому, минуя промежуточную стадию образования графита. В [3] предлагается механизм образования алмазных частиц через промежуточную стадию расплавленных наночапель углерода. При этом образовавшийся в зоне химических реакций ДВ жидкий углерод кристаллизуется в алмазную фазу, вероятнее всего, за точкой Чепмена - Жуге на начальных стадиях расширения продуктов детонации (ПД).

Непосредственное изучение эволюции углерода в детонационной волне чрезвычайно затруднено из-за кратковременности процесса. Некоторую информацию о характере происходящих в этой области процессов дает изучение изменения электропроводности ПД в зоне химических реакций [4, 5]. Изотопный метод, использованный для исследования вклада различных компонентов смесевых ВВ в образование конденсированного углерода (КУ) [6, 7], является по сути интегральным и суммирует многообразие сложнейших физико-химических процессов, происходящих как в ДВ, так и за ее пределами.

Эти методы не дают ответа на вопросы: в каком фазовом состоянии углерод существует в зоне химических реакций и где происходит образование алмаза.

В этой связи перспективным представляется сопоставление результатов детонационного синтеза (ДС) наноалмазов с изучением их свойств. Так, в работе [8] методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей получена информация о среднем размере и распределении частиц наноалмазов, синте-

зированных из различных ВВ, по размерам. Расширение исследований в данном направлении является актуальным как с точки зрения развития представлений о механизме синтеза детонационных наноалмазов, так и для углубленного изучения их свойств. Последнее особенно важно с практической точки зрения для эффективного использования наноалмазов в различных отраслях науки и техники.

Структура наноалмазов на атомном уровне в значительной степени уже предопределяет форму и размеры первичных частиц и пор.

В связи с этим данная работа посвящена изучению влияния состава и детонационных параметров смесевых ВВ на содержание наноалмазов в КУ и их текстурные характеристики (удельная площадь поверхности – АБЭТ, суммарный объем пор – V_p и распределение пор по характерным размерам), которые определяются адсорбционным методом.

Текстура-организация составляющих частей чего-то "целого" (под "целым" подразумевается гранула, индивидуальное зерно в слое зерен или другое компактное изделие). Такая трактовка позволяет объединить одним термином структуру пористого пространства, каркаса твердой фазы, пространственное расположение и распределение по размерам всех компонентов, фаз и другие геометрические характеристики.

Методы исследования

Исследовался наноалмаз, полученный при детонации сплавов тротила (ТНТ) с более мощным ВВ – сенсibilизатором. Условия проведения взрывных экспериментов не отличаются описанных в работе [9]: масса заряда 100 г, объем взрывной камеры 0,175 м³, исходная среда – азот с давлением 0,8 МПа. В качестве сенсibilизатора

использовались гексоген (средний размер кристаллов – 160 мкм), октоген (средний размер кристаллов – 350 мкм), 2,4,6,8-тетранитро 2,4,6,8-тетразабицикло [3,3,0]октан (БЦО – средний размер кристаллов 140 мкм) и ТЭН (средний размер кристаллов – 330 мкм). Приняты следующие обозначения для смесевых ВВ: ТГ – ТНТ/гексоген, ТО – ТНТ/октоген, ТБО – ТНТ/БЦО, ТТ – ТНТ/ТЭН.

Для исследования текстурных характеристик использовался адсорбционный метод. Измерения изотерм адсорбции – десорбции азота проводилось на автоматической вакуумной объёмной установке "ASAP-2000" при 77,5 К (образцы предварительно тренировали в вакууме при 493 К до полного прекращения газовой выделения). Суммарную удельную поверхность определяли методом БЭТ [10]. Распределение объемов пор по размерам рассчитывали по адсорбционной и десорбционной ветвям изотерм по диалоговой системе программ "Интерпретатор адсорбции E1"[11].

Значения Р и Т - параметров ДВ в точке Чепмена - Жуге рассчитывали термодинамическим методом с использованием уравнения состояния газовой фазы ВКВ-RR [12]. При проведении расчетов предполагалось, что весь конденсированный углерод (КУ)

находился в алмазной фазе с уравнением состояния [12]. Методика расчета принципиально не отличалась от работы [13], за исключением более широкого набора газовых соединений (учитывалось наличие в продуктах взрыва 24-х атомарных и молекулярных веществ).

Результаты и обсуждение

В работе [8] проведен анализ влияния детонационной температуры на дисперсность образующихся частиц и показано, что с ростом температуры размер наноалмазов увеличивается. При этом высказано предположение, что давление влияет на дисперсность обратным образом. На наш взгляд более правильным представляется единый двухпараметрический анализ зависимости выхода и свойств синтезированных алмазов, при этом в качестве параметров выступают давление и температура в точке Чепмена - Жуге.

Результаты детонационных экспериментов, текстурные характеристики полученных наноалмазов и расчетные Р, Т - параметры использованных ВВ приведены в таблице: α_{AY} – доля КУ, находящегося в алмазной фазе.

Таблица

Расчетные значения параметров детонации смесей и текстурные характеристики АУ

Образец	Плотность	Р, ГПа	Т, К	$A_{БЭТ}$, м ² /г	V_p , см ³ /г	α_{AY}
ТГ-80	1,632	19,5	3703	339,9	0,81	0,388
ТГ-70	1,645	20,8	3730	314,2	0,88	0,518
ТГ-60	1,665	22,3	3747	279,8	0,95	0,661
ТГ-40	1,697	25,3	3781	280,2	1,05	0,667
ТО-70	1,670	21,5	3699	333,6	1,07	0,500
ТО-50	1,722	25,2	3710	293,6	1,01	0,673
ТО-40	1,744	26,9	3714	266,3	1,01	0,674
ТБО-80	1,633	19,5	3721	344,9	0,93	0,392
ТБО-60	1,679	22,8	3734	322,5	1,15	0,663
ТБО-40	1,716	26,1	3849	274,6	1,01	0,740
ТТ-80	1,612	18,8	3729	313,9	0,78	0,331
ТТ-40	1,676	24,3	3831	286,9	1,06	0,656

Влияние детонационных параметров на синтез наноалмазов

Из данных таблицы видно, что рост температуры и давления при повышении содер-

жания сенсibilизатора в смеси с тротилом во всех случаях приводит к увеличению доли наноалмазов в КУ. На рис. 1 приведена трехмерная зависимость доли алмазного углеро-

да в КУ от P , T – параметров, полученная при помощи линейного регрессионного анализа. Видно, что давление и температура влияют одинаковым образом на образование наноалмазов. Рост этих параметров приводит к повышению степени перехода КУ в алмазную фазу. На рис. 2 приведена фазовая диаграмма состояния углерода, построенная по данным [14], на которую нанесены расчетные P , T – параметры изученных ВВ. Сопоставление данных таблицы и рис. 2 показывает, что выход наноалмазов и доля их в КУ определяется близостью детонационных параметров ВВ к линии плавления алмаза на фазовой диаграмме углерода. Чем ближе P , T – параметры в точке Чепмена – Жуге к линии плавления углерода, тем больший выход наноалмазов наблюдается в экспериментах.

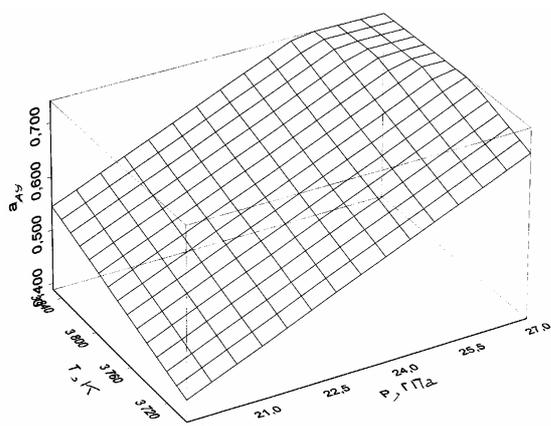


Рисунок 1 – Зависимость доли АУ в КУ от давления и температуры

На основании этого можно предположить, что образование алмазных частиц происходит через промежуточную стадию нанокнопель жидкого углерода. Последние в зависимости от состава, физико – химических свойств и плотности ВВ могут формироваться как во всем объеме детонирующего заряда, так и в отдельных "горячих" точках с последующей кристаллизацией в алмазную фазу.

Если образование нанокнопель происходит во всем объеме, то доля наноалмазов в КУ максимальна и дальнейшее повышение детонационных P , T – параметров не будет приводить к росту этой величины. Последнее может объяснять наличие стационарного участка на зависимости степени перехода КУ в наноалмаз [9].

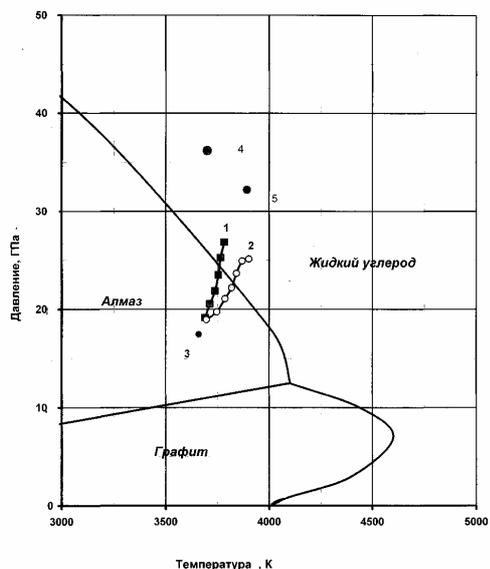


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма состояния углерода: 1 – ТГ, ТО, ТБО; 2 – ТТ; 3 – ТНТ; 4 – гексоген; 5 – ТЭН

Влияние детонационных параметров на текстуру наноалмазов

На рис. 3 приведена трехмерная зависимость удельной площади поверхности от давления и температуры в точке Чепмена – Жуге. Видно, что рост детонационной температуры при постоянном давлении приводит к некоторому уменьшению удельной площади поверхности синтезированных наноалмазов, т.е. к увеличению размера частиц. Это согласуется с данными работы [8] по влиянию температуры на размер частиц наноалмазов, измеренный методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Однако как видно из рис. 3, рост давления, аналогично температуре, приводит к уменьшению удельной площади поверхности, причем характер влияния существенно сильнее.

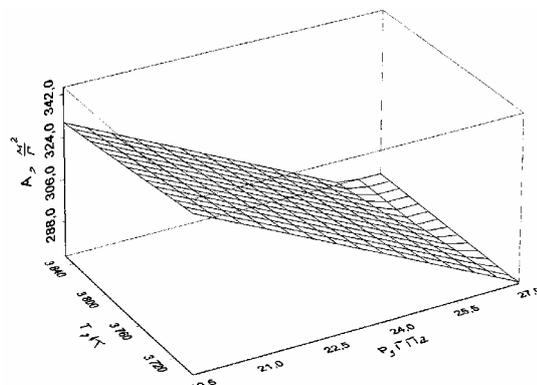


Рисунок 3 – Зависимости удельной площади поверхности образцов АУ от давления и температуры в точке Чепмена-Жуге

Это подтверждает необходимость проведения, по крайней мере, двухпараметрического анализа влияния детонационных параметров на дисперсность образующихся наноалмазов. Сопоставление данных таблицы и рисунка показывает, что удельная площадь поверхности наноалмазов уменьшается по мере приближения P, T – параметров к линии плавления углерода. Такая тенденция наблюдается для всех изученных гетерогенных ВВ при увеличении содержания сенсбилизатора в смеси (рост содержания сенсбилизатора приводит к росту детонационных P, T – параметров). Следует отметить, что на размер алмазных частиц могут влиять, кроме P, T – параметров, как физико – химические свойства отдельных ВВ, так и суммарные характеристики гетерогенной смеси: плотность заряда, растворимость и дисперсность компонентов, молекулярная структура сенсбилизатора и др.

На рис. 4 приведена трехмерная зависимость объёма пор (полостей) исследованных образцов от давления и температуры в точке Чепмена – Жуге.

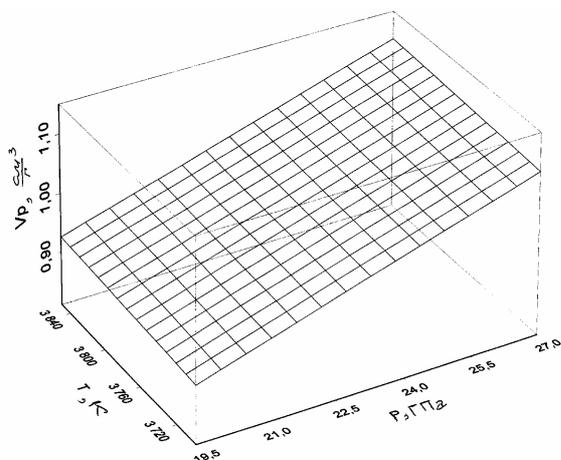


Рисунок 4 – Зависимости объёмов полостей АУ от давления и температуры в точке Чепмена-Жуге

Видно, что с ростом давления и температуры суммарный объём пор возрастает. Это свидетельствует об образовании более крупных алмазных структур, которые состоят из агрегатов исходных частиц.

Следует отметить, что первичные агрегаты вероятнее всего образуются в зоне химических реакций детонационной волны или непосредственно за зоной в волне Тейлора. Это устойчивые объёмные формирования, на структуру и свойства которых не влияют процессы, протекающие при обогащении и выделении наноалмазов из продуктов синтеза.

$V_p, \text{cm}^3/\text{g}$

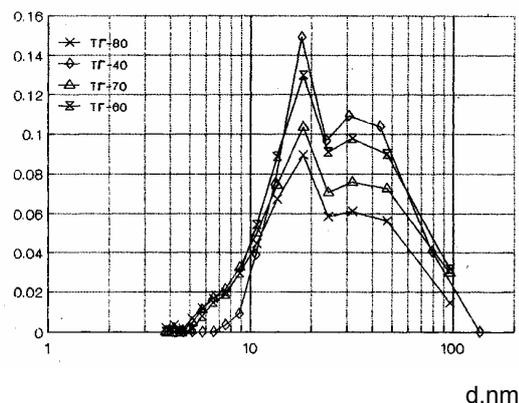


Рисунок 5 – Распределения объёмов полостей по размерам для смесей ТГ

В ходе газодинамических процессов, происходящих во взрывной камере после взрыва заряда, они объединяются в более крупные агрегаты, которые являются менее прочными и могут разрушаться и перестраиваться в процессе обогащения и выделения наноалмазов из продуктов синтеза. Соотношение первичных и вторичных агрегатов в синтезированных наноалмазах непостоянно и зависит от условий синтеза. В связи с этим следует отметить, что данные по объёму полостей представленные в таблице и на рис. 4 представляют собой интегральные характеристики всего многообразия процессов происходящих в зоне химических реакций детонационной волны и непосредственно за ней.

$V_p, \text{cm}^3/\text{g}$

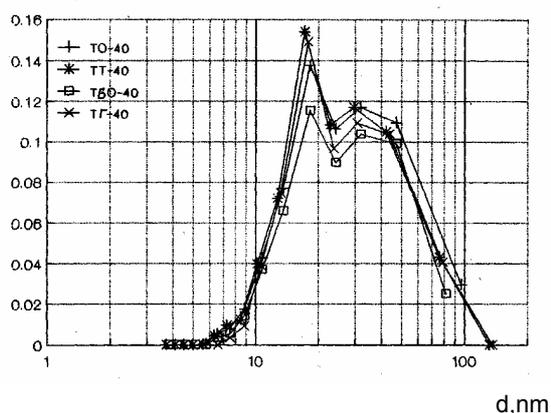


Рисунок 6 – Распределение объёмов полостей АУ по размерам для образцов различных ВВ в смеси с 40 % тротила

Поэтому представляется интересным проследить за изменением объёма пор для конкретных ВВ в зависимости от состава гетерогенной смеси.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА НАНОАЛМАЗОВ АДсорбЦИОННЫМ МЕТОДОМ

На рис. 5 представлено распределение объемов полостей по размерам для смесей ТГ.

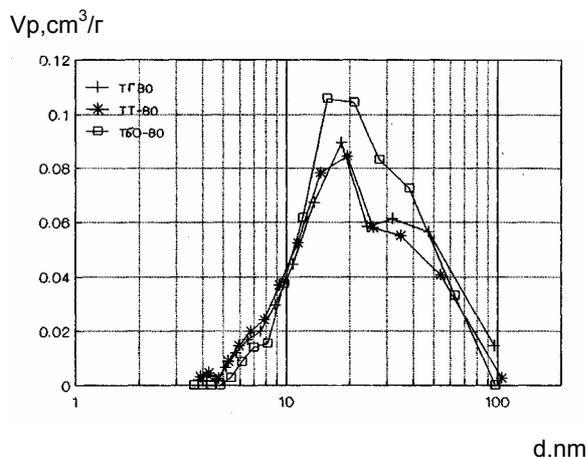


Рисунок 7 – Распределение объемов полостей АУ по размерам для образцов различных ВВ в смеси с 80% тротила

Видно, что с ростом содержания гексогена в смеси доля первичных агрегатов уменьшается, а вторичных растет.

Аналогичные распределения имеют и другие изученные сенсibilизаторы.

Влияние природы сенсibilизатора при его одинаковом содержании на характер распределения объемов полостей наноалмазов показано на рис. 6 (для составов с содержанием ТНТ – 40 %) и на рис. 7 (для 80 % - го содержания ТНТ).

Кривые распределения объемов полостей для смесей с высоким содержанием сенсibilизатора (60 %) близки между собой и практически не зависят от природы второго компонента. Для смесей с большим содержанием тротила (80 %) характер распределения явно коррелирует с мощностью второго компонента. Повышение мощности (Р, Т – параметров и плотности) сенсibilизатора приводит к снижению доли первичных и увеличению количества вторичных агрегатов.

Заключение

В результате выполненных работ проведен анализ влияния Р, Т - параметров детонационной волны на выход и текстуру синтезируемых наноалмазов. Показано, что при изучении процесса синтеза и свойств полученных алмазных частиц следует учитывать по крайней мере два основных детонационных параметра – давление и температуру. Следует отметить, что на процессы образования и роста алмазных час-

тиц может оказывать влияние также и концентрация свободного углерода в зоне синтеза (скорость образования, состав газообразного углерода, степень пересыщения и т.д.).

Рост детонационных параметров (давление и температура) приводит для всех изученных гетерогенных ВВ к:

- повышению доли алмазов в КУ;
- уменьшению удельной площади поверхности и росту размера исходных частиц наноалмазов;
- снижению количества первичных агрегатов.

Сопоставление расчетных Р, Т – параметров с фазовой диаграммой углерода показывает, что условия в точке Чепмена – Жуге для ВВ с высоким содержанием сенсibilизатора (50 – 60 %) попадают в область жидкого углерода, при условии, что линия плавления имеет отрицательный наклон как у всех элементов IV группы с алмазной решеткой. Для таких смесей содержание наноалмазов в КУ максимально, при этом они имеют наибольший размер. Все это позволяет предположить, что синтез наноалмазов происходит через промежуточную стадию наноконденсат жидкого углерода

ЛИТЕРАТУРА

1. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. О роли фазового состояния углерода при оценке параметров конденсированных веществ // Химическая физика, 1984. – Т.3. – №5, – С.754 - 759.
2. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. Диаграмма фазовых состояния углерода и ее учет в расчетах параметров детонации // Химическая физика, 1986. – Т.5. – №1. – С.111-220.
3. Даниленко В.В. Особенности синтеза детонационных наноалмазов // ФГВ, 2005. – Т.41, №5. – С.104-116
4. Першин С.В., Цаплин Д.Н., Дремин П.Н. и др. О возможности образования алмаза при детонации пикриновой кислоты // ФГВ, 1991. – Т.27. – №4. – С. 117-121.
5. Ершов А.П., Сатонкина Н.П., Дибиров О.А. и др. Исследование взаимодействия компонентов гетерогенных ВВ методом электропроводности // ФГВ, 2000. – Т.27. – №5. – С.97-108
6. Анисичкин В.Ф., Дерендяев Б.Г., Мальков И.Ю. и др. Исследование процесса детонации конденсированных ВВ изотопным методом / ДАН СССР, 1990. – Т.314. – № 4. – С. 879-881.
7. Козырев Н.В., Брыляков П.М., Сен Чел Су и др. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов // ДАН СССР, 1990. – Т. 314. – № 4. – С. 889-891.
8. Коломийчук Н.В., Мальков И.Ю. Исследование синтеза ультрадисперсной фазы в условиях

детонации смесевых составов // ФГВ,-1993 – Т. 29. – №1. – С.120-128.

9. Козырев Н.В., Голубева Е.С. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов из смесей тротила с гексогеном, октогеном и тэном // ФГВ, 1992. –Т. 28. – № 5. – С.119-123.

10. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.

11. Ефремов Д.К., Фенелонов В.Б., Шубин А.А. Диалоговая система программ "Интерпретатор

адсорбции Е1" № 300789 / Новосибирск: ИК СО АН СССР.

12. Губин С.А., Одинцов В.В., Пелекин В.И. и др. Термодинамические расчеты детонации конденсированных веществ. Черноголовка, 1989. (Препр. / АН СССР ИХФ).

13. Мейдер Ч. Численное моделирование детонации. М.: Мир, 1985

14. F.P. Bandy. Jr. of Chem. Phys. V 38, N 3, February 1963, p 631-643