Графитизация детонационных нано- и микроалмазов при тепловых нагрузках в инертной атмосфере

В. П. Ефремов и Е. И. Закатилова
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: ei.zakatilova@mail.ru

Статья поступила в редакцию 26 ноября 2018 г.

Аннотация. Проведено исследование тепловой устойчивости детонационных нано- и микроалмазов, полученных из смеси взрывчатых веществ тротил/гексоген (50/50). Исследования проводились методом синхронного термического анализа в инертной атмосфере в диапазоне температур от 30 до 1500 °C. В ходе работы выявлена температурная зависимость графитизации наноалмаза. Показана высокая тепловая стойкость микроалмазных частиц. Предложен метод тепловой обработки в одном тигле смеси детонационных нано- и микроалмазов, который демонстрирует различную тепловую устойчивость. В итоге, исследование показало более высокую тепловую стойкость смеси, чем наноалмаз, и более низкую, чем микроалмаз. https://doi.org/10.33849/2018113

1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день самый распространенный способ получение синтетических алмазов — это детонация углеродных взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом. Данным методом возможно получить синтетические алмазы различных размеров. Так, при взрыве ВВ (обычно это смесь тротила с гексогеном) в газовой среде в продуктах обнаруживаются наноалмазы размером от 2 до 7 нм [1]. Взрыв тех же ВВ в водной среде образует в продуктах микроалмазы, размер которых порядка 100 мк [2].

Современные технологии и оборудование позволяют получить синтетические наноалмазы и в лабораторных условиях. Так, например, при двухступенчатом воздействии лазерного импульса на полистирол $(C_8H_8)_n$ в продуктах наблюдаются наноалмазные частицы [3]. При подобном воздействии образуются давления около 150 ГПа и температура порядка 5000 K. Некоторые ученые предполагают [4], что именно такие условия существуют на глубине 10 тыс. км от поверхности ледяных гигантов (Урана и Нептуна). Считается [5], что, по мере углубления от поверхности этих планет, метан, который обилен в их атмосфере, превращается в смесь углеводородных полимеров, а затем, в более глубоких слоях, возможно их разделение на наноалмаз и водород. Таким образом, исследование свойств частиц наноалмаза позволит улучшить моделирование процессов, которые происходят на Уране и Нептуне.

На сегодняшний день существует множество исследований свойств наноалмазов, в том числе и тепловых. Важным тепловым параметром является граница существования алмазной нано- и микрофазы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе исследовались алмазы детонационного синтеза, полученные из смеси взрывчатых веществ тротил/гексоген (50/50) в «Петровском научном центре «ФУГАС» во взрывной камере ВК-10 объемом 100 м^3. Детонационные наноалмазы (ДНА) образовывались при взрыве смеси тротил/гексоген (50/50) в инертной среде. Первичный продукт взрыва (шихта) подвергался кислотной и баротермической очистке для получения очищенного порошка ДНА [6]. Анализ наноразмерного углеродного материала проводился с использованием электронной микроскопии (ОИВТ РАН), рентгенофазового (ОИВТ РАН) и рентгенофлуоресцентного («Петровский научный центр «ФУГАС») анализов. По результатам исследования содержание углерода в исходном порошке ДНА составило выше 98%. Полный элементный состав в образце ДНА представлен в [7]. Содержание примесей в образце незначительно. В основном это микропримеси металлов Fe, Cr и Ti (от 0.3 до 0.2%). Рентгеноструктурный анализ исходного наноалмазного порошка показывает значительное преобладание sp^3 гибридизованного углерода над sp^2 (рисунок 1, линия 2).

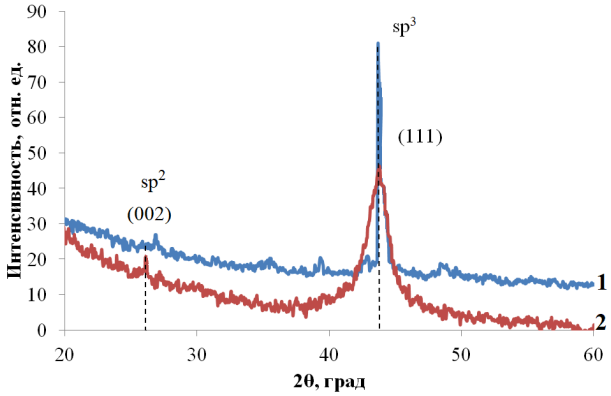


Рисунок 1. Рентгеноструктурный анализ исходных порошков детонационного микро (1) и наноалмаза (2); (002) — базовая плоскость графита, (111) — базовая плоскость алмаза.

Детонационные микроалмазы (ДМА) образовывались при взрыве смеси тротил/гексоген (50/50) в водной среде [2]. То есть ДМА и ДНА производились из одного и того же ВВ. Получение и очистка микроалмазного порошка описана в [2]. Элементный анализ порошков показал, что содержание углеродной фазы составляет около 99% [8]. Рентгеноструктурный анализ микроалмазного порошка показал, что в образце преобладает алмазная составляющая, причем структура микроалмаза близка к структуре крупнокристаллического алмаза. Об этом свидетельствует интенсивность и ширина рентгеновского пика от базовой плоскости алмаза (111) на рисунке 1, линия 1.

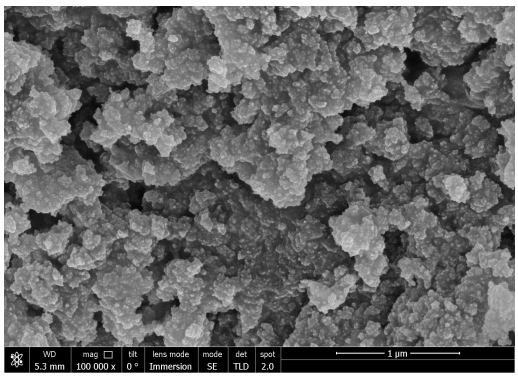


Рисунок 2. Микрофотография исходного порошка ДНА.

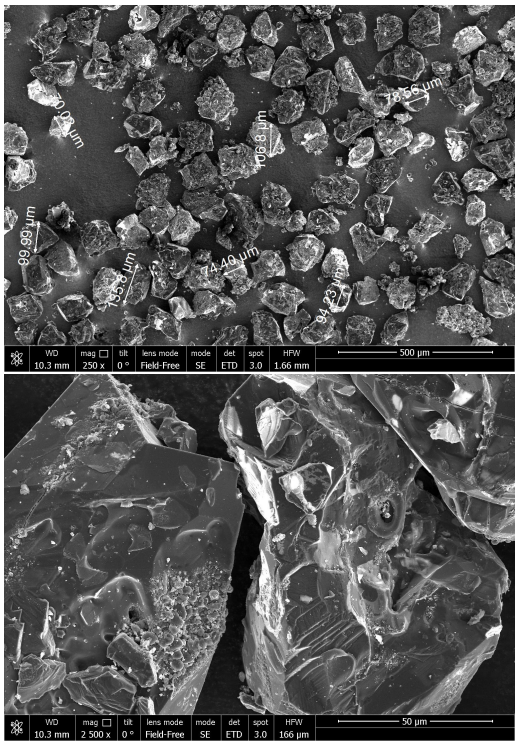


Рисунок 3. Фотографии микроалмазного порошка.

Дифрактограмма исходного образца наноалмаза имеет более широкий пик на рентгеновской линии от базовой плоскости алмаза (111). Это связано с малым размером и дефектной структурой наночастиц. При уменьшении размера увеличивается доля поверхностных атомов. Поверхностные атомы имеют соседей лишь с одной стороны, что приводит к смещению сил и масс и порождает увеличение среднеквадратичного смещения атомов. Возникает нарушение симметрии атомов решетки в пространстве. Поэтому рентгеновский пик от базовой плоскости алмаза (111) более широкий (рисунок 1, линия 2), чем тот же пик для микроалмаза (рисунок 1, линия 1). Фактически это означает, что доля атомов углерода, находящихся в совершенной алмазной структуре, падает, что является проявлением наносвойств в ДНА.

Фотографии, полученные с помощью электронного микроскопа порошков нано- и микроалмаза, представлены на рисунках 2 и 3, соответственно.

Порошок ДНА состоит из полидисперсных частиц (рисунок 2). Размер первичных углеродных частиц по результатам, полученным с помощью электронного микроскопа, составил от 6 до 12 нм (рисунок 2). Первичные частицы образуют вторичные конгломераты размером порядка 100 нм.

Анализ микрофотографий показал, что препарат микроалмазного порошка состоит из полиэдрических частиц и их агрегатов с линейными размерами, в основном, укладывающимися в диапазон 5–150 мкм (рисунок 3).

В данной работе исследовались порошки детонационных нано- и микроалмазов и их смесь. Порошки ДНА, ДМА и их смесь исследовались с помощью синхронного термического анализа, рентгеноструктурного анализа и сканирующего электронного микроскопа.

Тепловая обработка порошков ДНА и ДМА и их смесей осуществлялась с помощью метода синхронного термического анализа. Синхронный термический анализ, включающий в себя термогравиметрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), проводился на приборе Netzsch STA 409 PC. Образцы порошков помещались в корундовый тигель (Al_2O_3) и закрывались крышкой. Исследование образцов проводилось в диапазоне температур от 30 до 1500 °C с постоянными скоростями нагрева 2 и 10 °C/мин в динамической атмосфере аргона. В работе использовался аргон первого сорта ГОСТ 10157-79 с чистотой 99,987%. Сохраненные в тигле образцы после охлаждения исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света и сканирующего электронного микроскопа. Исследовались образцы после тепловой обработки до 600, 1000, 1500 °C, обработанные со скоростью 10 °C/мин, и до 1500 °C — со скоростью 2 °C/мин. Смесь порошков микро- и наноалмаза изготовлялась перемешиванием порошков в массовом процентном соотношении 50/50. Смесь нагревали до 1300 и 1500 °C со скоростью 2 °C/мин.

Исследование фазовых составов, отожженных образцов ДНА, выполнялось методом рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-2 (Cu-Kα излучение). Для доминирующей во всех пробах алмазной фазы выполнялось определение параметра кристаллической решетки, измерение среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и объемного содержания фазы. Количество алмазной фазы в образцах после эксперимента определялось относительно содержания этой фазы в исходном сырье. Для анализа проводилось измерение интегральной интенсивности дифракционной линии (111). По соотношению интенсивностей этой линии в спектрах образца после эксперимента и исходного сырья определялось содержание алмазной фазы в образце после эксперимента. Ошибка измерения составляла 10% отн. при содержании алмаза до 15% и 5% отн. при содержании алмаза более 15%.

Микроструктура углеродного порошка после термообработки изучалась на растровом электронном микроскопе Nova Nano SEM 650 по стандартным методикам.

Тепловая обработка проводилась в НИЯУ МИФИ на кафедре «Химическая физика». Рентгеноструктурный анализ и микрофотографии получены в ОИВТ РАН.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Термограмма нагрева порошка наноалмаза показывает две особенности. Первая наблюдается на промежутке от начала нагрева до 500 °C. В этом диапазоне происходит удаление примесей с поверхности наночастиц, что влечет за собой потерю массы на 15%. Следя за термогравиметрической кривой, хорошо видно, что при 500 °C наблюдается перегиб и происходит увеличение скорости убыли массы образца, которая сохраняется при дальнейшем нагреве. В ранних работах было сделано предположение, что алмазные наночастицы после 600 °C теряют упорядоченную структуру и переходят в промежуточную аморфную фазу. Данная фаза содержит обрывки углеродных связей, и, с увеличением температуры, вместе с газообразной фазой покидает тигель. В этой работе не проводилось исследование продуктов термического разложения. Однако, зная, что на поверхности частиц ДНА имеются радикальные группы C-O, C-H, C-N, можно предположить, что основными летучими соединениями десорбции являются CO, CO_2, H_2O, H_2, N_2, CH_4O и SO_2 [9, 10]. Это обстоятельство объясняет такой резкий наклон кривой убыли массы для наноалмазного порошка (Рисунок 4, линия 1). В итоге после тепловой обработки наноалмаза до 1500 °C масса образца уменьшилась практически на 50%.

Поведение порошка микроалмаза кардинально отличается от поведения нанопорошка. На рисунке 4 линия 2 соответствует убыли массы в микроалмазном порошке. Наблюдается тепловая устойчивость порошка к нагреву до 1000 °C. Далее идет небольшая убыль массы микроалмаза. Это может быть связано с удалением примесных веществ. В итоге убыль массы микроалмаза составила менее 10%.

Прежде экспериментального исследования поведения смеси порошка НА и МА при нагреве была рассчитана предварительная кривая убыли массы смеси НА/МА (50/50) (рисунок 4, линия 4) как средняя линия между кривыми 1 и 2. Проведя испытание со смесью (рисунок 4, линия 3), оказалось, что наши предположения по поведению образца верны. Таким образом, убыль массы смеси после нагрева составила менее 20%. Характер кривой (рисунок 4, линия 3) похож на поведение наноалмазного образца, однако убыль массы значительно снизилась. Это может быть связано с наличием твердофазных частиц в продуктах разложения ДНА, которым труднее диффундировать из тигля со смесью ДНА и ДМА. Но более точное описание требует дополнительных исследований.

После тепловой обработки образцы исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок 5).

Изменение интегральной интенсивности пика от базовой плоскости алмаза (111) при брэгговском угле 44 градуса позволяет следить за поведением алмазной фазы с увеличением температуры. Таким образом, из рисунка видно, что происходит уменьшение алмазной фазы после нагрева, начиная с 600 °C. Тем не менее, при температуре 1500 °C (рисунок 5, линия 3) наблюдается присутствие алмазной фазы. Это свидетельствует о высокой тепловой стабильности некоторой части наноалмаза.

Уменьшение интегральной интенсивности рентгеновского пика от базовой плоскости алмаза (111) начинается с 600 °C, однако в области брэгговских углов от

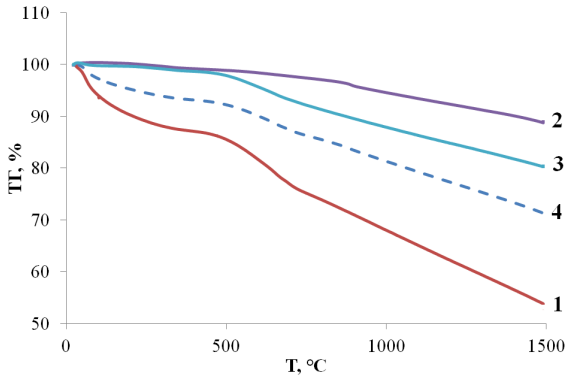


Рисунок 4. Термогравиметрический анализ образцов (нагрев до 1500 °C со скоростью 2 °C/мин): (1) — наноалмаз; (2) — микроалмаз; (3) — смесь нано и микроалмаза (50/50), эксперимент; (4) — средняя линия между кривыми 1 и 2, расчет.

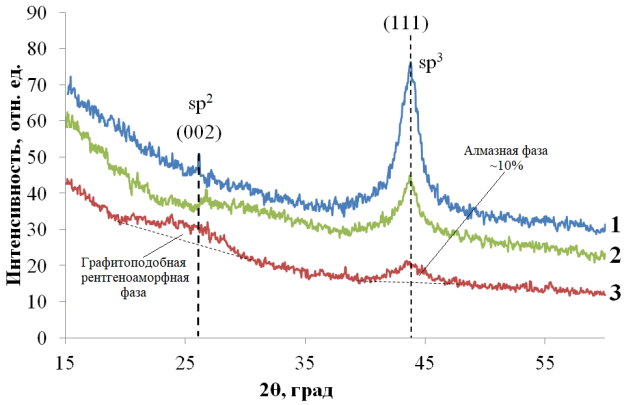
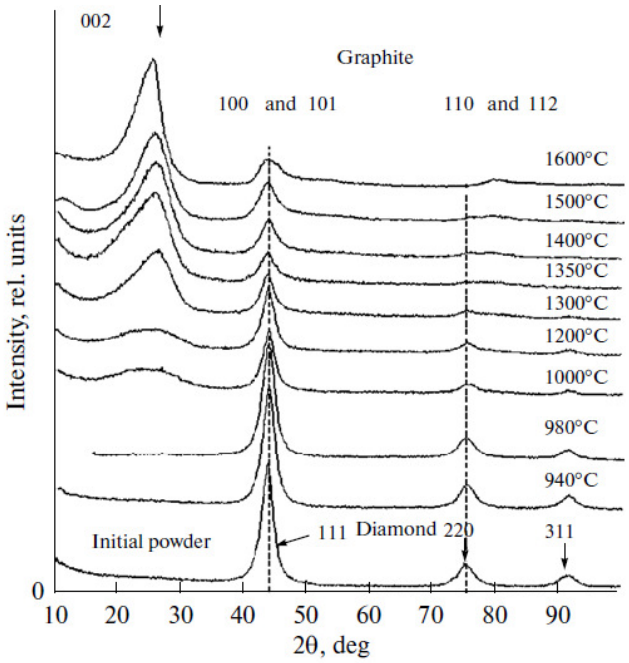


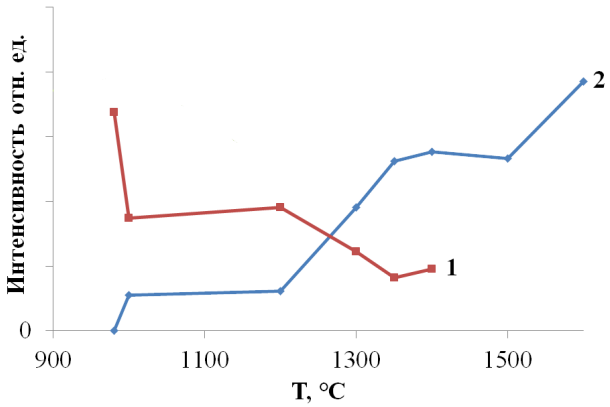
Рисунок 5. Рентгеноструктурный анализ образцов детонационного наноалмаза: (1) — исходный порошок, (2) — после обработки до 600 °C со скоростью 10 °C/мин, (3) — после обработки до 1500 °C со скоростью 10 °C/мин.

20 до 32 градусов не появляется пика от базовой плоскости графита (002). Это может означать лишь то, что в алмазной частице происходит разрушение кристаллической решетки и переход ее в неупорядоченную аморфную структуру. Sp^2 упорядоченной структуры не наблюдается вплоть до температуры 1500 °C. На рентгеновской линии образца, обработанного до 1500 °C, наблюдается гало в области брэгговских углов от 20 до 32 градусов. Это гало соответствует рентгеноаморфной графитоподобной фазе. Фаза представляет собой упорядоченные графитовые плоскости, атомы в которых имеют sp^2 гибридизацию, однако межплоскостное расстояние больше, чем в графите. Эта структура устойчива к дальнейшему нагреву и не переходит в графит.

Наши экспериментальные данные по рентгеноструктурному анализу отличаются от литературных. На рисунке 6(а) представлены дифрактограммы наноалмазнного порошка до и после тепловой обработки в инертной атмосфере [11]. В данной работе наблюдается появление графитоподобной структуры уже при 1000 °C (гало в диапазоне брэгговских углов от 20 до 32 градусов от основной графитовой плоскости (002)). С увеличением температуры пик, отвечающий графитоподобной



(*а*)



(*б*)

Рисунок 6. Зависимость рентгеновской интенсивности изменения углеродных фаз от температуры: (*а*) — рентгенограмма из работы [11], (*b*) — наша обработка работы рентгенограммы из [11]; (1) — алмазная фаза; (2) — графитоподобная фаза.

структуры, увеличивается, а алмазный пик от базовой плоскости (111) уменьшается и при 1600 °C полностью пропадает.

Проанализировав рентгенограмму [11] (рисунок 6(а)), были построены зависимости роста и убыли интегральной интенсивности от базовых плоскостей (002) графита и (111) алмаза, соответственно, в зависимости от температуры (рисунок 6(б)). Наблюдаются интересные закономерности в фазовых переходах с увеличением температуры. Кривая 1 соответствует изменению интегральной интенсивности sp^3 фазы. Уменьшение алмазной sp^3 фазы и появление графитоподобной sp^2 фазы наблюдается уже при температуре 980 °C. Далее при 1000 °C происходит стабилизация фазового перехода. Этот процесс продолжается до 1200 °C. После 1200 °C рост графитоподобной фазы увеличивается и выходит на плато при температуре около 1350 °C. При достижении 1500 °C рост графитоподобной фазы возобновляется. Таким образом, исследование интегральных интенсивностей исходной и конечной фазы показало, что фазовый переход протекает не линейно, а имеет сложную зависимость от температуры.

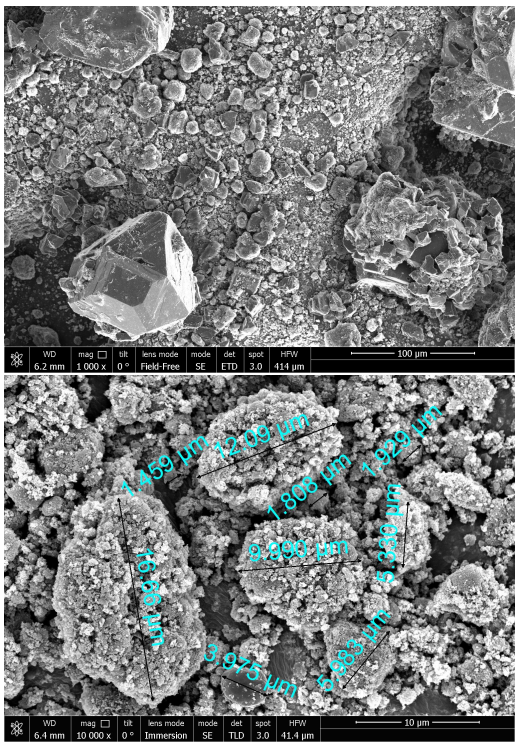


Рисунок 7. Микрофотографии смеси порошков нано- и микроалмаза (50/50) после тепловой обработки со скоростью 2 °C/мин до 1500 °C.

Рентгеновский анализ порошка детонационного микроалмаза показал [8] высокую устойчивость к нагреву в инертной атмосфере до 1500 °C. Нагрев до этой температуры практически не изменил фазово-структурный состав образца. Это говорит о высокой тепловой устойчивости микроалмазных частиц.

В ходе работы было определено влияние скорости тепловой обработки на размерные параметры частиц порошка. Исходный материал наноалмазного порошка состоял из наночастиц с размерами 6–8 нм. После нагревания образца наноалмаза со скоростью нагрева от 10 °C/мин до температуры 1500 °C частицы получили сферическую форму с размерами 30–40 нм [12]. То есть, характерный размер частиц порошка увеличивается с увеличением температуры. Возможно, происходит склеивание отдельных наночастиц друг с другом. Образуются спеченные конгломераты.

Исследование порошка наноалмаза после термической обработки до 1500 °C со скоростью 2 °C/мин показало, что образец состоит из рыхлых агломератов размером 0,5–3 мкм [12]. На поверхности агломератов наблюдаются отдельные частицы размером 6–8 нм. Также в образце были обнаружены отдельные большие (до 1 мкм) плоские образования.

В исходном микроалмазном порошке наблюдались частицы размером порядка 100 мк [8]. В образцах микроалмазного порошка после термообработки до 1500 °C со скоростью 10 °C/мин наблюдаются частицы с однородным размером порядка 100 мкм. Однако появ-

ляются новые размеры, связанные с твердой неоднородной структурой отдельных частиц размером около 20 мкм. Обработка порошка МА до 1500 °C со скоростью 2 °C/мин привела к доминированию частиц размером 20 мкм.

На рисунке 7 представлены микрофотографии смеси порошков детонационного нано- и микроалмаза в массовом процентном соотношении 50/50. В образце наблюдаются крупные частицы, имеющие четкую кубическую структуру с отчетливо выраженными границами. Размер подобных частиц составляет от 20 до 100 мкм. В образце наблюдаются частицы, имеющие шарообразную форму, размером меньше 100 нм. Так как процентное содержание нано- и микроалмаза рассчитывалось по массе, то по объемной доле в образце преобладал наноалмаз (насыпная плотность наноалмаза 1,13 г/см^3).

4. ВЫВОДЫ

Проведено исследование тепловой устойчивости детонационных нано- и микроалмазов, полученных из одной и той же взрывчатой смеси. Регулировка размеров проводилась взрывом в разных средах (инертный газ и вода). Исследуя тепловую стабильность частиц детонационного нано и микроалмаза, было получено, что наноалмаз устойчив к нагреву до 600 °C. Далее наблюдается температурная зависимость степени графитизации наноалмаза вплоть до 1600 °C. Микроалмаз не подвергается структурно-фазовым преобразованиям даже при 1500 °C. Предложен метод тепловой обработки в одном тигле смеси детонационных нано- и микроалмазов, который демонстрирует различную тепловую устойчивость. В итоге, исследование показало более высокую тепловую стойкость смеси, чем наноалмаз, и более низкую, чем микроалмаз.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность Бородиной Т.И. и Вальяно Г.Е. (ОИВТ РАН), Шевченко Н.В. («Петровский научный центр «ФУГАС»), Маклашовой И.В. и Губину С.А. (НИЯУ МИФИ, кафедра «Химическая физика») за помощь в проведении исследований и за плодотворное обсуждение результатов экспериментов. Авторы также благодарны академику Фортову В.Е., определившему направление данных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко Н В и Горбачев В А 2012 *Международная НП конференция "Промышленная утилизация вооружения, специальной техники и боеприпасов". г. Москва. "ИНТЕРПОЛИТЕХ-2012"* 335–343
2. Бланк В Д, Голубев А А, Горбачев В А, Дубицкий Г А, Серебряная Н З и Шевченко Н В 2012 *Химия и химическая технология* **55** 37–41
3. Kraus D, Vorberger J, Pak A and at al 2017 *Nature Astronomy* **606** 606–611
4. Helled R, Anderson J D, Podolak M and Schubert G 2011 *J. Astrophys.* **7** 15
5. Lobanov S S and et al 2013 *Nat. Commun.* **4** 2446
6. Шевченко Н В, Горбачов В А, Убей-Волк Е Ю, Даниленко В В *и др.* 2014 *Конструкции из композиционных материалов* **135** 33–39
7. Efremov V P, Zakatilova E I, Maklashova I V and Shevchenko N V 2016 *Journal of Physics: Conf. Series* **774** 012014
8. Efremov V P, Zakatilova E I, Maklashova I V and Shevchenko N V 2016 *Journal of Physics: Conf. Series* **774** 012014
9. Кощеев А П 2008 *Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)* **LII** 88–96
10. Богданов Д Г, Макаров С В и Плотников В А 2012 *Письма в ЖТФ* **38** 89–95
11. Popov V A, Egorov A V, Savilov S V, Lunin V V and at al 2013 *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* **7** 1034–1043
12. Ефремов В П, Закатилова Е И, Маклашова И В и Шевченко Н В 2018 *Российские нанотехнологии* **13** 12–19