

7. Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Ширяева С.О. Неустойчивость заряженной сферической капли, движущейся относительно среды // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 5. С. 7–14.
8. Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Ширяева С.О. Неустойчивость заряженной сферической вязкой капли, движущейся относительно среды // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 7. С. 26–34.
9. Григорьев А.И., Коромыслов В.А., Рыбакова М.В., Ширяева С.О. О равновесной форме капли, движущейся относительно среды // Электронная обработка материалов. 2002. № 1. С. 41–45.
10. Macky W.A. Some investigations on the deformations and breaking of water drops in strong electric field // Proc. Roy. Soc. London. 1931. V. 133. N. A822. P. 565–587.
11. Matthews T.B. Mass loss and distortion of freely water drops in an electric field // J. Geophys. Res. 1967. V. 72. P. 3007–3013.
12. Ausman E.L., Brook M. Distortion and disintegration of water drops in strong electric fields // J. Geophys. Res. 1967. V. 72. P. 6131–6141.
13. Latham J, Mayers V. Loss of charge and mass from raindrops falling in intense electric fields // J. Geophys. Res. 1970. V. 75. N. 3. P. 515–520.
14. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Равновесная форма проводящей капли в электрическом поле // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 9. С. 1863–1866.
15. Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе Н.В. Теоретическая гидромеханика. Часть 1. М., 1963.
16. Taylor G. Disintegration of water drops in an electric field // Proc. Roy. Soc. A. 1964. V. 280. P. 383–397.

Поступила 08.05.2002

Summary

On the basis of the analysis of a equation of balance of pressures on a surface of a charged drop of an ideal incompressible fluid moved perpendicularly to a uniform electric field, is found, that in linear on amplitude of a deformation an approximation its equilibrium shape is an ellipsoid.

Л. З. Богуславский, А. И. Вовченко, Н. И. Кускова

СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВА ГРАФИТОВЫХ ПРОВОДНИКОВ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43А, г. Николаев, 54018, Украина*

Введение

Поиск оптимального промышленного способа получения фуллеренов из графита остается актуальным направлением исследований прикладной физики. Известный электродуговой способ получения фуллеренов [1, 2] включает генерацию низкотемпературной углеродной плазмы, разлет и охлаждение которой в условиях низкого давления приводит к синтезу замкнутых сферических или сфероидальных кластеров углерода C_n . Генерация углеродной плазмы и ее последующее расширение могут быть осуществлены также и при таких видах высоковольтного электрического разряда, как электрический взрыв (ЭВ) графитовых проводников и электрический пробой (ЭП) углеродсодержащих материалов. При реализации ЭВ или ЭП твердых веществ, погруженных в жидкость, можно исключить необходимость создания в разрядной камере низких давлений, механического извлечения (соскабливания) получаемой в процессе разряда сажи и помещения ее в неполярные растворители, используя последние в качестве рабочей жидкости.

Целью настоящей работы является исследование продуктов, полученных при разных видах воздействия электрических разрядов на графитовые материалы, и условий, необходимых для синтеза фуллеренов в процессе ЭВ графитовых проводников.

Экспериментальные результаты

Были проведены экспериментальные исследования пробоя и разных видов электровзрыва поликристаллических прессованных графитовых проводников. Импульсы высокого напряжения микросекундной длительности подавали на электроды, замыкаемые тонкими графитовыми проводниками цилиндрической формы, погруженными в жидкий неполярный растворитель. Разряд, в зависимости от параметров источника напряжения и проводимости графитовых материалов, развивался в виде или ЭП или ЭВ. ЭВ можно разделить по режимам на несколько видов: ЭВ, после которого с паузой следовал ЭП, ЭВ и пробой без паузы тока, согласованный режим, а также ЭВ без последующего пробоя [3]. После реализации серии разрядов жидкость вместе с продуктами ЭВ или ЭП сливали из разрядной камеры. Затем жидкость выпаривали. Наличие фуллеренов определяли на основании результатов качественного химического анализа (по характерному изменению окраски раствора сажи, полученной в толуоле) и спектрофотометрического анализа (по поглощению света продуктами ЭВ в видимой и ультрафиолетовой областях спектра). Результаты качественного анализа показали окрашивание в красно-коричневый цвет только растворов продуктов, полученных в результате воздействия ЭВ с паузой тока (при разных запасенных энергиях). Толуольные растворы продуктов ЭП (также для разных запасенных энергий) были окрашены в светло-коричневый цвет при одинаковых концентрациях саж в растворах. Растворы материалов, полученных при других видах ЭВ, остались бесцветными. Сравнение результатов спектрофотометрического анализа с известными данными [2] для расположения максимумов линий поглощения растворов фуллеренов показало, что полученные при ЭВ с паузой тока материалы являются смесью веществ, содержащей фуллерены: C_{60} ($\lambda_{\max} = 218, 263, 354$ нм); C_{70} ($\lambda_{\max} = 225, 248, 333, 355, 375$ нм); C_{76} ($\lambda_{\max} = 230, 286, 328, 350, 378$ нм) и C_{84} ($\lambda_{\max} = 280, 320, 380$ и 393 нм). Сравнение со спектрами высших фуллеренов не проводили. Исходя из результатов проведенных анализов, можно утверждать, что фуллеренсодержащей является сажа, полученная электровзрывным способом при режимах, соответствующих ЭВ с паузой тока графитовых проводников, погруженных в неполярный растворитель [4].

Известно, что фуллерены, выстраиваясь в периодическую структурно-кристаллическую решетку, образуют фуллериты. Следовательно, одним из методов идентификации фуллеритов может служить рентгеноструктурный анализ.

Исследование саж, полученных при разных режимах ЭВ и ЭП, проводили на рентгеновском дифрактометре общего назначения (ДРОН-4-07, CuK_{α} -излучение). Съемки дифракционного спектра (дифрактограмм) производили при фокусировке по Брэггу-Брентано. Интервалы съемок охватывали область углов от $2\theta = 10^{\circ}$ до 90° с шагом передвижения детектора $0,2^{\circ}$ и временем экспозиции 4 с.

Управление съемкой образцов, сбор данных и обработка полученных дифрактограмм с целью идентификации дифракционных линий осуществляли с помощью программного обеспечения, разработанного заводом-изготовителем дифрактометров. Дифрактограммы проб полученных материалов были проанализированы при сравнении с полученными дифрактограммами подложки, исходных образцов графита и известными дифрактограммами образцов фуллерита C_{60} [5, 6].

Характерный участок дифрактограммы (от $2\theta = 10^{\circ}$ до 30°) исходного образца графита до электроразрядной обработки представлен на рис. 1. Выделенный максимум характеризует кристаллическую структуру графита. Гало на дифрактограмме в интервале от $2\theta = 21^{\circ}$ до 23° обусловлено наличием стеклянной подложки.

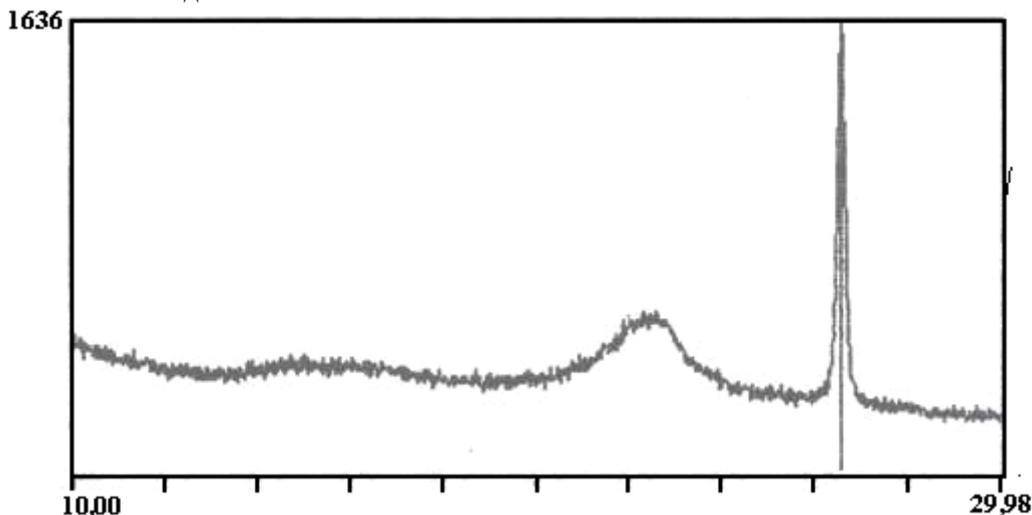


Рис. 1. Дифрактограмма исходного образца графита.

Детальный анализ дифракционных картин для сажи, полученных при разных видах ЭВ, показал, что структуры всех сажи отличаются друг от друга. Все дифрактограммы имеют большое количество слабых по интенсивности линий, соответствующих разным углам 2θ .

Наличие в структуре полученных материалов графита показали дифрактограммы продуктов только одного вида ЭВ – согласованного (рис. 2).

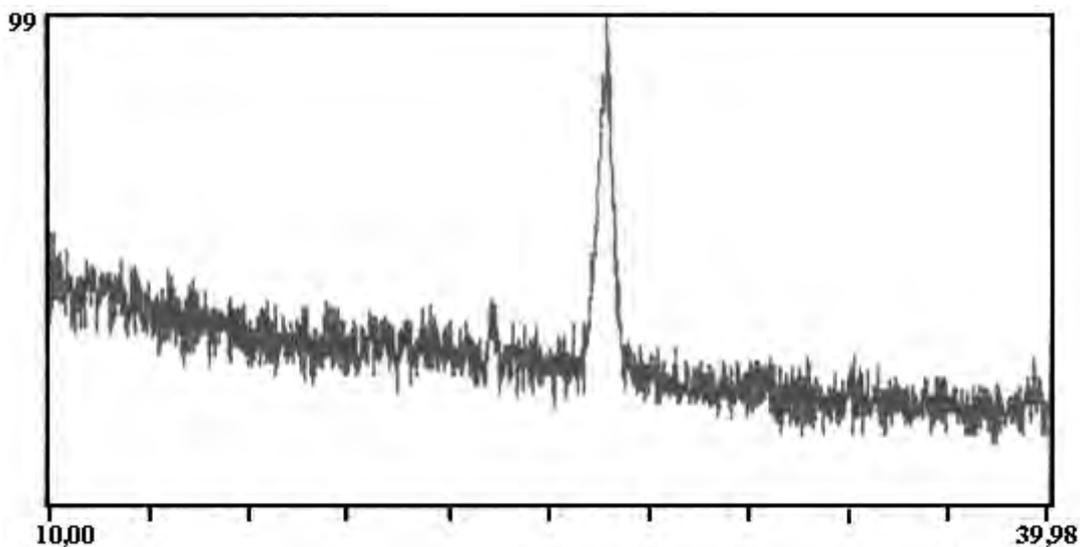


Рис. 2. Дифрактограмма продуктов согласованного ЭВ.

Удалось идентифицировать систему максимумов на дифрактограмме продуктов ЭВ с паузой тока, представленной на рис. 3, приблизительно совпадающих с линиями приведенной в работе [6] дифрактограммы образца фуллерита C_{60} . Расхождение с данными [6] может быть вызвано воздействием на материал ударных волн, образующихся в результате электровзрыва. Слабая интенсивность линий, по-видимому, обусловлена небольшим количеством кристаллов C_{60} в полученном нами материале. Наличие других максимумов указывает на то, что в нем содержатся и другие структуры, то есть полученный нами материал является структурно-неоднородным. Таким образом, рентгеноструктурный анализ показал, что продукты ЭВ с паузой тока содержат небольшое количество фуллерита C_{60} .

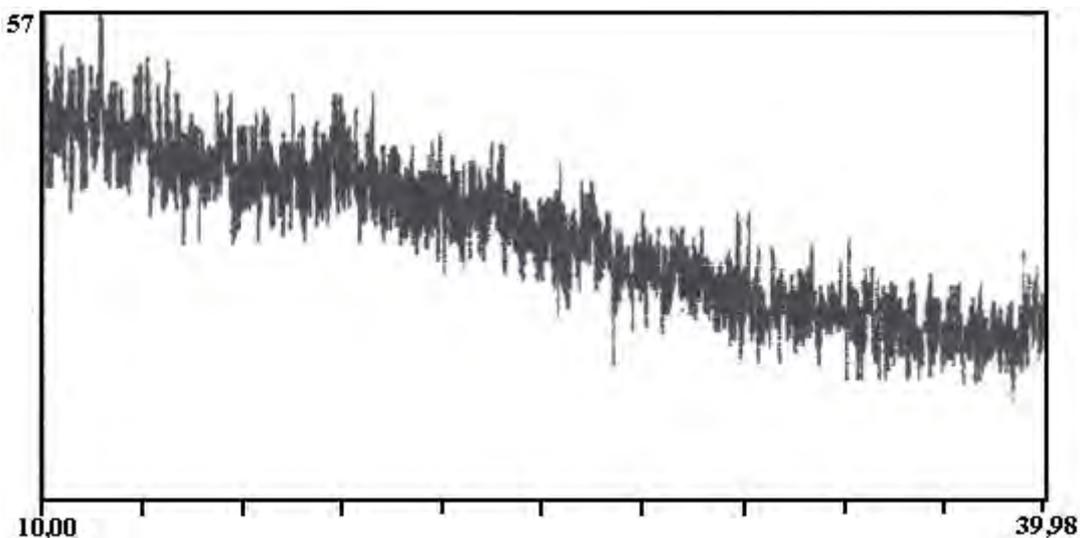


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов ЭВ с паузой тока.

На рис. 4 представлена дифрактограмма продуктов ЭП и максимумы, характеризующие их структуру. Как видно из рис. 4, расположение большинства максимумов близко к расположению максимумов фуллерита C_{60} [6], но не совпадает с ним. Этот результат согласуется с данными качественного анализа (цвет раствора сажи в толуоле не красно-коричневый, а светло-коричневый). Спектрофотометрический анализ также показал, что расположение линий поглощения продуктами ЭП отличается от расположения линий поглощения продуктами ЭВ с паузой тока.

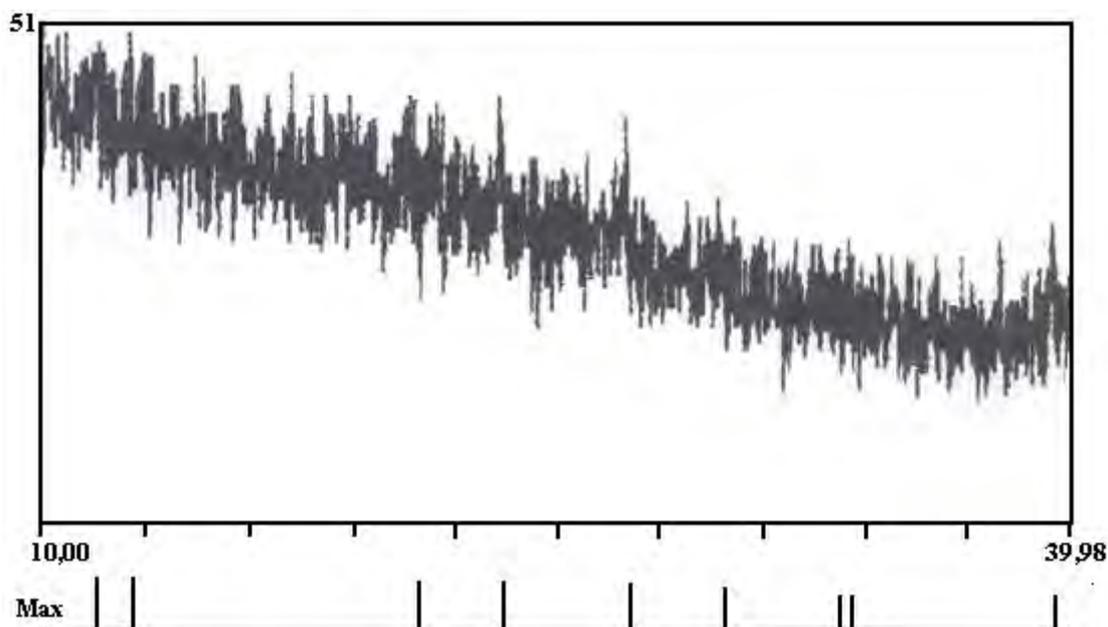


Рис. 4. Дифрактограмма продуктов ЭП.

На рис. 5 представлена дифрактограмма продуктов ЭВ без пробы, из которой следует, что кристаллические структуры в данном материале отсутствуют.

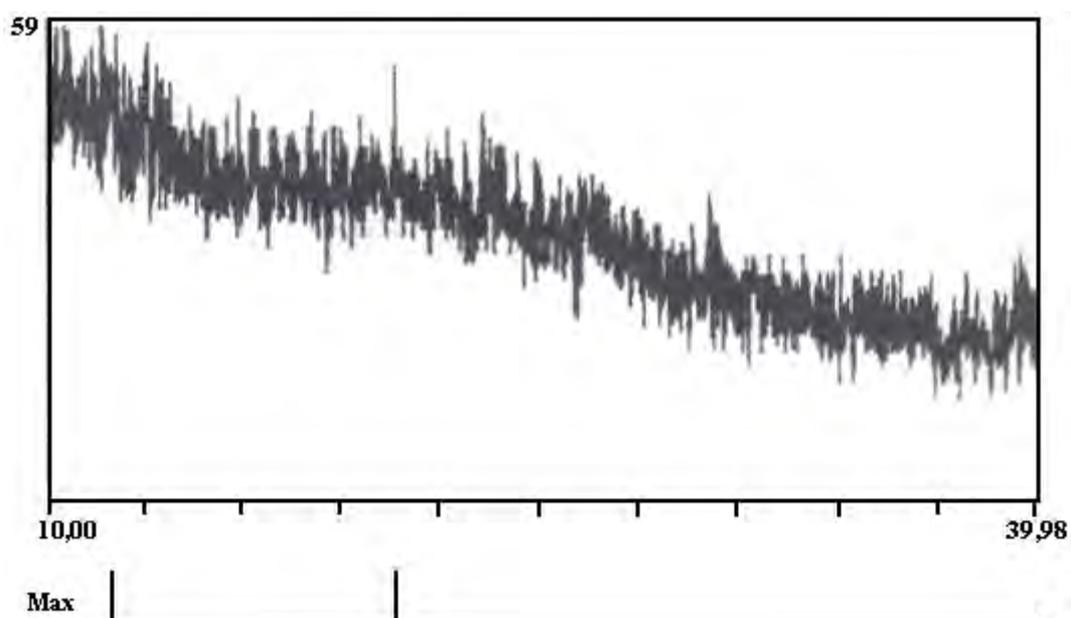


Рис. 5. Дифрактограмма продуктов ЭВ без пробы.

Максимумы, характеризующие продукты ЭВ без паузы тока, дифрактограмма которых приведена на рис. 6, нами не идентифицированы. Структура исходного графита на этой дифрактограмме также не обнаружена, откуда следует, что в этом режиме углерод обратно в кристаллическую структуру графита не конденсируется.

Результаты качественного, спектрофотометрического и рентгеноструктурного анализов находятся в согласии друг с другом.

Обсуждение результатов

Углерод в процессе ЭВ графитовых проводников находится в различных фазовых состояниях. Для объяснения наличия фуллеренов в продуктах электровзрыва необходимо оценить термодинамические параметры углерода на различных стадиях ЭВ. На начальной стадии ЭВ твердый графитовый проводник однородно нагревается до момента, соответствующего максимуму тока. На этой стадии

ток и магнитное давление, значительно превышающее газокинетическое давление в центральной части проводника, возрастают до максимальных значений, которые можно рассчитать с учетом теплового расширения, используя выражение [7].

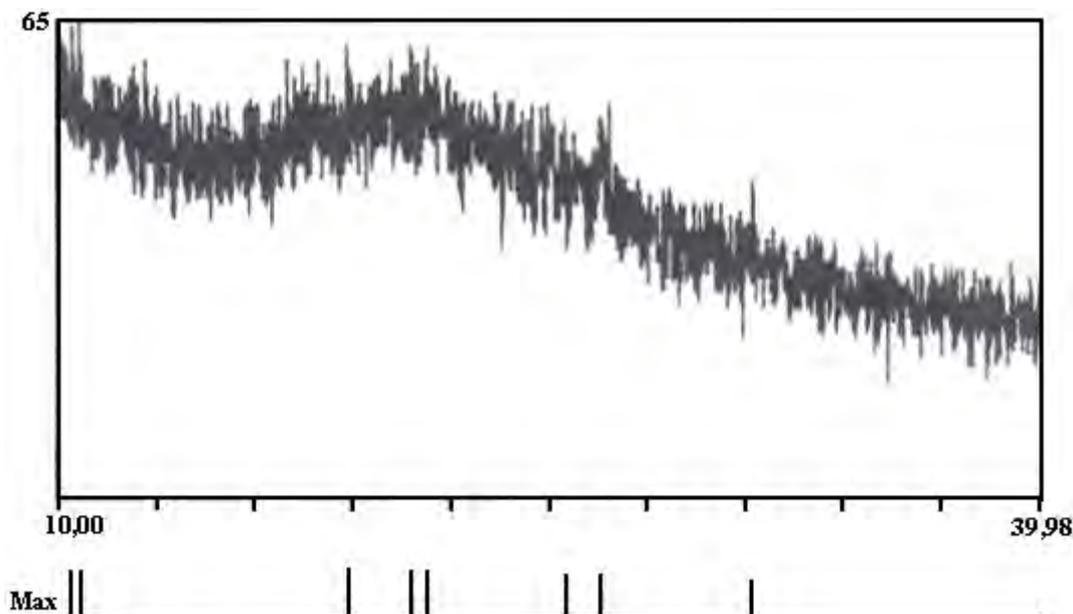


Рис. 6. Дифрактограмма продуктов ЭВ без паузы тока.

$$P_{\max} = \frac{\mu I_{\max}^2}{(2\pi a)^2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right), \quad (1)$$

где μ – магнитная проницаемость; I_{\max} – максимальная величина тока, определяемая по осциллограммам; $a = a_0 [1 + \alpha(T_s - T_0)]$ – радиус, соответствующий началу испарения (при температуре испарения T_s); T_0 – начальная температура; a_0 – начальный радиус проводника; α – коэффициент теплового расширения.

Рассчитанные магнитные давления не превышают 20 МПа для режимов ЭВ с паузой тока и ЭВ без пробоя. Для указанных режимов следующей после нагрева твердого проводника стадией ЭВ является однородное испарение (сублимация) проводника, приводящее к расширению продуктов испарения и образованию газопаровой области.

Для согласованных режимов ЭВ и ЭВ без паузы тока максимальное давление $P < 50$ МПа. Согласованный режим ЭВ характеризуется равенством запасенной энергии и энергии сублимации графитового проводника, то есть вся энергия расходуется на нагрев и фазовые превращения углерода. Если магнитное давление в центральной части проводника превышает 20 МПа, то из фазовой диаграммы углерода [8, 9] следует, что центральная часть проводника при нагреве до температуры плавления плавится, а поверхностные слои испаряются. Дальнейший нагрев жидкой фазы приводит к ее неоднородному кипению.

При различных режимах, согласно расчету, на стадии ЭВ выделяется от половины запасенной энергии до всего ее количества. Остальная часть энергии может расходоваться на пробой и нагрев углеродной плазмы. Чем больше энергии выделяется на стадии пробоя, тем выше температура и давление вещества в газопаровой полости. Оценку термодинамических параметров вещества на стадиях плазменного канала и парогазовой полости можно провести по известным выражениям для подводного ЭВ [7, 10, 11].

Необходимо отметить, что в настоящее время имеются лишь частичные литературные данные о динамике парогазовой полости при ЭВ проводников только в воде, а в работах [12, 13] показано, что в исследуемых режимах электровзрыва медных проводников в конденсаторном и смазочном маслах характер поведения парогазовой полости такой же, как и при подводно-искровом разряде для данных параметров разрядного контура. Исходными параметрами для оценочных расчетов являются энергия, введенная в канал разряда W_{τ} , и время ее введения τ , которые определяются эксперимен-

тально. Для определения геометрической формы генерируемой полости найдем отношение введенной энергии к длине межэлектродного промежутка l . Как следует из расчетов, для всех исследуемых режимов $W_\tau/l > 1$ кДж/м. Это означает, что полость имеет сферическую форму.

Радиус канала в момент времени τ (в конце выделения энергии) – начальный радиус полости – определяется выражением [14]

$$a_\tau \approx \left(\frac{3(\gamma_p - 1)}{4\pi\rho_0} W_\tau \tau^2 \right)^{1/5}, \quad (2)$$

где $\gamma_p = 1,26$ – показатель адиабаты для плазмы; ρ_0 – плотность.

Поведение газа в полости при $\tau \leq t \leq \tau_n$ (где τ_n – период пульсации) считается адиабатическим с показателем политропы γ . Тогда внутренняя энергия вещества полости в момент τ

$$W_n(\tau) = \frac{P(\tau)V(\tau)}{\gamma - 1}, \quad (3)$$

где $P(\tau)$ – давление в полости в момент времени τ ; $V(\tau)$ – объем полости.

В приближении несжимаемой жидкости [11]

$$W_n = W_\tau - \left(2\pi\rho_0 a_\tau^3 \dot{a}_\tau^2 + \frac{4\pi}{3} P_\infty a_\tau^3 \right), \quad (4)$$

где $\dot{a}_\tau \approx a_\tau / \tau$, P_∞ – гидростатическое давление.

Вычислив внутреннюю энергию, можно из выражения (3) найти давление в момент τ

$$P(\tau) = (\gamma - 1)W_n(\tau)/V(\tau), \quad (5)$$

Из условия адиабатичности расширения полости следует

$$P(t) = P(\tau) \left(\frac{a_\tau}{a} \right)^{3\gamma}, \quad (6)$$

$$T(t) = T(\tau) \left(\frac{a_\tau}{a} \right)^{3(\gamma-1)},$$

где γ – показатель политропы газа.

Максимальный радиус полости, достигаемый в процессе расширения, можно найти из выражения [14]

$$a_{\max} = \left(\frac{3W_n}{2\pi P_\infty} \right)^{1/3}. \quad (7)$$

Из выражений (6), подставляя (7), получим давление и температуру в момент, когда полость достигает максимальных размеров.

Используя рассчитанные для разных стадий и режимов ЭВ и ЭП термодинамические параметры углерода, можно построить фазовые траектории вещества на фазовой диаграмме состояний углерода, представленной на рис. 7. Поскольку генерация фуллеренов в приемлемой концентрации наблюдается только для режимов ЭВ с паузой тока, то необходимо рассмотреть отличие фазовых траекторий углерода для этих режимов ЭВ и режимов, при которых фуллерены не образуются. В первую очередь сравнение проведем для режимов, в которых реализуется взрыв проводника.

На рис. 7 соответствующие этим режимам фазовые траектории обозначены 1a, 1b и 1c. Давление к концу выделения энергии для режимов с паузой тока ниже, чем для других режимов ЭВ. Соответственно давление P_{\max} для них, имея показатель ниже атмосферного, выше. Температура в момент достижения a_{\max} для паузных режимов лежит в диапазоне от 2000 до 3000 К. Для режимов ЭВ без пробоя, ЭВ без паузы тока и согласованного ЭВ это значение во всех случаях ниже. Таким образом в момент, когда парогазовая область достигает максимального значения, для режимов ЭВ с паузой тока значения термодинамических параметров углерода соответствуют условиям формирования фуллереновых кластеров, рассмотренным в работе [15].

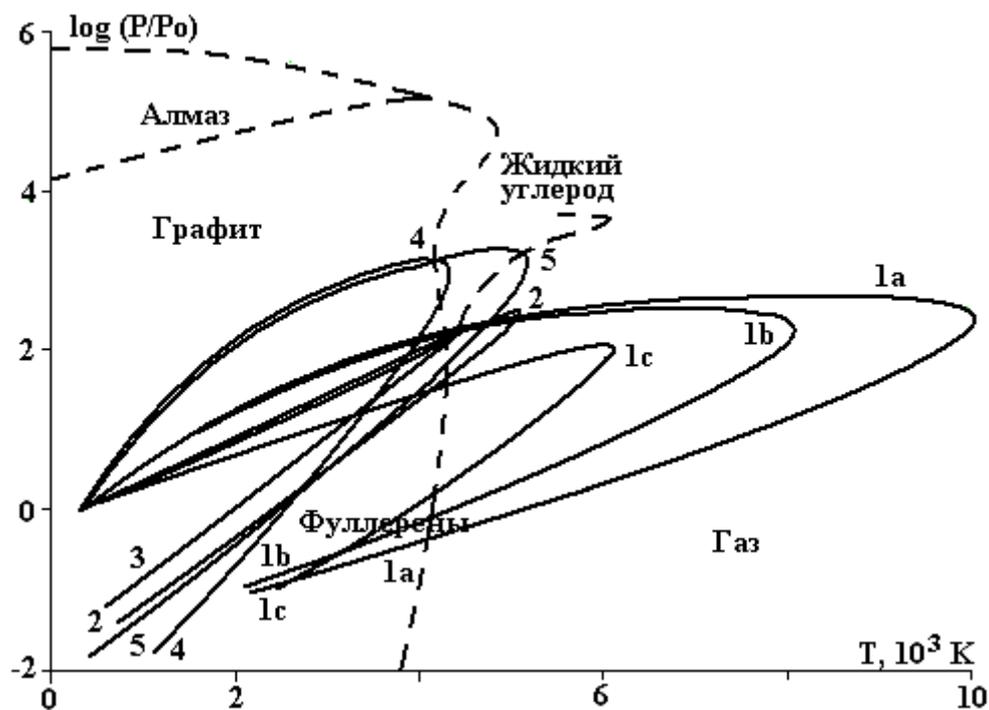


Рис. 7. Фазовая диаграмма состояний и фазовые траектории углерода в процессе ЭВ (для центральной части проводника) при разных режимах разряда:

1a, 1b, 1c – разные режимы ЭВ с паузой тока; 2 – ЭП; 3 – ЭВ без пробоя; 4 – ЭВ без паузы тока; 5 – согласованный ЭВ.

Как видно из фазовой траектории 2, представленной на рис. 7, для режимов, в которых реализуется ЭП, термодинамические параметры углерода близки к величинам, характеризующим устойчивую генерацию фуллеренов, однако в этом случае, как показали результаты анализов, концентрация фуллеренов в полученном материале низкая.

Кривые 3 и 4 представляют собой фазовые траектории углерода для режимов ЭВ без пробоя и ЭВ без паузы тока соответственно. Их концы, определяющие давление и температуру углерода в моменты максимального расширения полостей, лежат в области параметров, которые, скорее всего, характерны для образования сажевых частиц, так как материал не содержит фуллеренов и не графитизируется.

Кривая 5 описывает динамику параметров углерода, характеризующую согласованный режим, в процессе которого происходит графитизация продуктов ЭВ.

Таким образом показано, что синтез фуллеренов в процессе электровзрыва графитовых проводников происходит при конденсации углеродного пара в области давлений $P \sim 10^4$ Па и температур от 2000 до 3000 К.

Сопоставление фазовых траекторий вещества и содержания фуллеренов в материалах, полученных при разных параметрах электрического разряда, позволяет сделать выводы о механизме синтеза фуллеренов при ЭВ. Так как при ЭВ с паузой тока запасенная энергия меньше энергии сублимации, то испарение углерода в виде кластеров, состоящих из нескольких атомов, играет, как и при электродуговом получении фуллеренов, определяющую роль. Образование углеродной плазмы, ее джоулев разогрев и быстрое охлаждение в процессе расширения (взрыва) также являются необходимыми условиями синтеза фуллеренов.

Обоснование выбора режимов и условий, необходимых для получения фуллеренов, сделало возможным рекомендовать к использованию новый электровзрывной способ получения фуллеренов, обладающий, по сравнению с электродуговым способом Хаффмана–Кретчера [1], рядом преимуществ, которые достигаются за счет выбора режимов, обеспечивающих однородное испарение графитовых проводников в виде легких кластеров углерода, создания необходимых условий для их слияния и охлаждения в процессе расширения парогазовой полости, попадания углеродных кластеров непосредственно в растворитель, в котором при выпаривании происходит их дальнейшая агрегация.

Авторы выражают благодарность В.А. Крещенко за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа и В.В. Шамко за полезные обсуждения результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kraetschmer W., Lamb L.D., Fosioripoulos K., Huffman D.R. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature. 1990. V. 347. P. 354–358.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // Успехи физич. наук. 1993. 163. № 2. С. 33–60.
3. Богуславский Л.З., Кускова Н.И., Петриченко В.Н. Электровзрыв графитовых проводников // Матер. X научн. школы-сем. «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах». Николаев, 2001. С. 41–42.
4. Богуславский Л.З., Кускова Н.И., Щербак А.Н. и др. Исследование спектров поглощения света фуллеренсодержащими продуктами электровзрыва // Матер. X научн. школы-сем. «Физика импульсных разрядов в конденсированных средах». Николаев, 2001. С. 44–45.
5. Кацай М.Я., Созин Ю.Н. Фуллериты и влияние на них высоких температур и давлений // Сверхтвердые материалы. 1997. 4. С. 66–72.
6. Новиков Н.В., Перевертайло В.М., Малоголовец В.Г. и др. Спектроскопия продукта термобарической обработки фуллерита C₆₀ // Сверхтвердые материалы. 1997. 3. С. 5–9.
7. Кривицкий Е.В. Динамика электровзрыва в жидкости. Киев, 1986.
8. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S. The Pressure-Temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon // Carbon. 1996. Vol. 34. № 2. P. 141–153.
9. Мармер Э.Н. Углеродные материалы. М., 1973.
10. Вовченко А.И., Кучеренко В.В., Шамко В.В. Особенности пространственно-временной эволюции парогазовых полостей, генерируемых подводным искровым разрядом // ЖПМТФ. 1978. № 6. С. 58–64.
11. Шамко В.В. Динамика пассивной стадии подводного электровзрыва // Электроразрядные процессы: теория, эксперимент, практика. Киев, 1984. С. 40–52.
12. Рябинин А.Г., Рябинин Г.А., Волчков В.А. и др. К вопросу об электрическом разряде в жидкой среде // Электронная обработка материалов. 1983. № 4. С. 67–69.
13. Рябинин А.Г., Рябинин Г.А. Экспериментальные исследования энергии газового пузыря при электрическом разряде в воде // ЖТФ. 1976. Т. 46. Вып. 4. С. 881–884.
14. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М., 1971.
15. Крестинин А.В., Моравский А.П., Теснер П.А. Кинетическая модель образования фуллеренов C₆₀ и C₇₀ при конденсации углеродного пара // Химическая физика. 1998. Т. 17. № 9. С. 70–84.

Поступила 01.04.2002

Summary

It is shown, that during electrical explosion of graphite conductors with a pause of a current the fullerenes synthesis is possible. The yields of electroexplosion are explored by a method X-ray-structure of the analysis. Dynamics of phase changes of beam-lead carbon is calculated during electroexplosion. The requirements necessary for fullerenes synthesis are obtained.