

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА РАЗЛИЧНЫХ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВЗРЫВЕ ГРАФИТОВЫХ ПРОВОДНИКОВ

В.Ю. Бакларь

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
пр. Октябрьский, 43-а, г. Николаев, 54018, Украина, iipt@iipt.com.ua*

Введение

Известные физические методы получения углеродных наноматериалов, основанные на испарении и конденсации углеродсодержащих веществ (электродуговой, лазерный, детонационный, электронные пучки, каталитический пиролиз и др.), позволяют получать только один, реже – два конкретных класса аллотропных модификаций наноуглерода [1, 2]. К тому же каждый из этих методов имеет ряд существенных недостатков, таких как трудоёмкость, многостадийность и малый выход фуллеренов для электродугового и лазерного методов; обеспечение соответствующей дорогостоящей инфраструктуры и необходимость создания специальных условий для использования взрывчатых веществ при детонационном методе [3, 4].

Прогнозирование результатов воздействия мощных источников импульсного воздействия на углеродсодержащее вещество – важная научно-техническая проблема, решение которой позволяет определить оптимальные условия и разработать новые методы синтеза разных аллотропных форм наноуглерода.

Одним из методов электроразрядного воздействия на вещество является электрический взрыв (ЭВ) проводников. Электровзрыв как процесс быстрого превращения энергии электрического поля во внутреннюю энергию вещества проводников по своим удельным характеристикам служит одним из мощнейших источников импульсного воздействия на материалы. Нагрев графитового проводника мощным импульсом тока приводит к ряду фазовых превращений углерода (сублимации или плавлению и испарению). При этом электровзрывной метод позволяет получать весь спектр углеродных наноматериалов (УНМ) [5, 6].

Проведенные ранее экспериментальные исследования электровзрыва графитовых проводников и фазового состава продуктов электровзрыва показали, что существует корреляция между величинами введенной в проводник удельной энергии w и удельной энергии сублимации графита w_s ($w_s = 59,7$ МДж/кг) [6, 7]. При низкоэнергетических режимах электровзрыва ($w < w_s$) УНМ содержат фуллереноподобные кластеры (10 МДж/кг $< w < 20$ МДж/кг) и нанотрубки (8 МДж/кг $< w < 10$ МДж/кг), а при высокоэнергетических ($w > 60$ МДж/кг) – алмазную фазу [8]. Однако использования только одного «энергетического» соотношения недостаточно для определения параметров электрической цепи (зарядного напряжения U_0 , ёмкости конденсаторной батареи C и индуктивности L), а также размеров проводника, необходимых для синтеза той или иной аллотропной формы углерода.

Цель работы – получить аналитические соотношения для прогнозирования структурно-фазовых превращений углерода при воздействии мощных импульсов тока на цилиндрические графитовые проводники, определить параметры электрической цепи и размеры проводника для реализации синтеза фуллеренов и наноалмазов, а также проверить экспериментально полученные результаты.

Теоретические исследования

Первой стадией получения фуллеренов и нанотрубок в процессе электровзрыва, вероятнее всего, является разрушение вследствие омического нагрева слоистой структуры графитового проводника на отдельные графеновые слои, которые могут содержать различные дефекты, в том числе и оборванные ковалентные связи между атомами углерода. Поэтому введённая в проводник удельная энергия w должна быть в несколько раз меньше энергии сублимации графита w_s . Условия частичной сублимации графита – на графеновые слои и кластеры – с точки зрения термодинамического состояния углерода, определяемого фазовой диаграммой, достигаются при величинах давления и температуры, не превышающих соответствующих значений в первой тройной точке: графит – жидкий

углерод – газ ($P < 10^7$ Па, $T < 5 \cdot 10^3$ К). Такие давления и температуры реализуются при низкоэнергетических режимах нагрева проводника, если $(dP/dT)_1 < 2 \cdot 10^3$ Па/К.

На второй стадии электровзрыва в быстро расширяющейся парогазовой полости при давлении $P \approx 1$ кПа и температуре $T \approx 2000$ К, в зависимости от размера кластера (чем больше w , тем меньше размер), предположительно происходит сборка разных кластеров в молекулу фуллерена или сворачивание графитовых слоёв в нанотрубку.

Получение алмаза при высокоэнергетических режимах электровзрыва также связано с двумя стадиями. На первой стадии предположительно происходят быстрое сжатие графита за счёт пинч-эффекта, плавление центральной части проводника и образование жидкого углерода. Для «алмазных режимов» давление и температура должны превышать соответствующие значения второй тройной точки фазовой диаграммы углерода: графит – жидкий углерод – алмаз ($P > 10^{10}$ Па, $T > 5$ кК) [8]. В этом случае для фазовой траектории углерода в процессе нагрева должно выполняться условие $(dP/dT)_2 > 2 \cdot 10^6$ Па/К [4], а введённая в проводник энергия должна быть больше энергии плавления. На второй стадии при быстром остывании (закалке) предположительно происходит кристаллизация жидкого углерода в алмаз.

Приведенные ограничения (сверху и снизу) для скорости изменения давления dP/dT позволили найти зависимость фазового состава получаемых УНМ от скорости нарастания и плотности тока в проводнике [9]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\mu \sigma \rho c}{2\pi j} \frac{dI}{dt}, \quad (1)$$

где μ – магнитная проницаемость; I – ток; j – плотность тока; σ – удельная электрическая проводимость; ρ – плотность; c – удельная теплоёмкость.

Исходя из приведенных (P, T) условий синтеза новых углеродных фаз и выражения (1), получаем необходимые для синтеза алмаза (2) и фуллеренов (3) соотношения между плотностями и скоростями нарастания тока:

$$j < k_1 \sigma \rho c \mu (dI / dt), \quad (2)$$

$$j > k_2 \sigma \rho c \mu (dI / dt), \quad (3)$$

где $k_{1,2} = [2\pi(dP/dT)_{1,2}]^{-1}$.

Так как синтез алмазной фазы из графита обусловлен высокими давлениями, то, как видно из (2), определяющую роль играет скорость нарастания тока в проводнике, тогда как с ростом величины плотности тока (в тонких проводниках) увеличивается интенсивность конкурирующего процесса – нагрева проводника, приводящего при низких давлениях к сублимации графита.

Из выражений (2) и (3) можно получить также приближённые соотношения между радиусом проводника a и электрическими параметрами (C и L). На основании анализа ранее полученных осциллограмм ЭВ, где на начальном этапе кривая тока ЭВ совпадает с кривой тока КЗ, для нахождения параметров можно использовать следующее выражение для временной зависимости тока (которое выполняется до начала фазового перехода):

$$I \approx U_0 \sqrt{C/L} \sin(t/\sqrt{LC}). \quad (4)$$

Из выражения (4) получаем:

$$j \approx U_0 \sqrt{C/L} \sin(t/\sqrt{LC}) / \pi a^2; \quad (5)$$

$$dI/dt \approx (U_0/L) \cos(t/\sqrt{LC}); \quad (6)$$

$$\frac{j}{dI/dt} = \frac{\sqrt{LC}}{\pi a^2} \operatorname{tg} \frac{t}{\sqrt{LC}}. \quad (7)$$

Выберем режимы электровзрыва для реализации структурно-фазовых превращений углерода такими, что плавление или сублимация начинаются при $t/\sqrt{LC} \approx \pi/4$, то значение $\text{tg}(t/\sqrt{LC}) \approx 1$. Тогда имеют место условия синтеза:

для алмаза (при $W_{\text{уд}} = \frac{CU_0^2}{2m} > 60$ МДж/кг):

$$\sqrt{LC} < k_1 \sigma_{\text{рс}} \pi a^2 ; \quad (8)$$

для фуллеренов (при $W_{\text{уд}} = \frac{CU_0^2}{2m} < 20$ МДж/кг):

$$\sqrt{LC} > k_2 \sigma_{\text{рс}} \pi a^2 , \quad (9)$$

где m – масса проводника, позволяющие выбрать проводник необходимого диаметра, не прибегая к осциллографированию процесса электровзрыва.

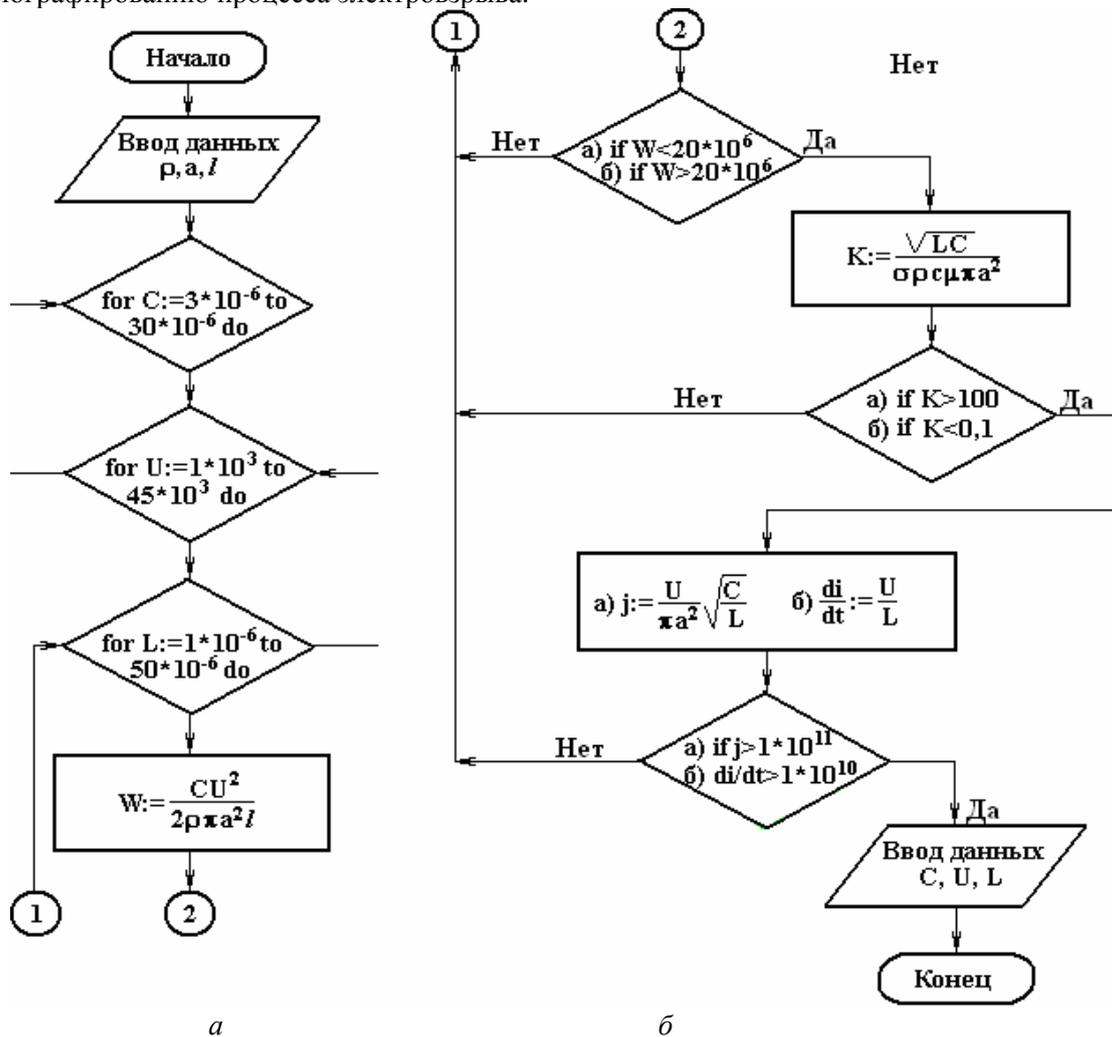


Рис. 1. Алгоритм выбора комбинаций параметров электрической цепи и проводника для реализации различных режимов ЭВ графитового проводника (а – «фуллеренового», б – «алмазного»)

Таким образом, используя вышеприведенные условия синтеза алмазов (8) и фуллеренов (9) при условии соблюдения энергетических характеристик, можно рассчитать параметры электрического контура и графитового проводника для реализации необходимого («алмазного» или «фуллеренового») режима электрического взрыва проводника.

На основе полученных аналитических выражений (2)–(9) был создан алгоритм выбора комбинаций параметров электрической цепи и проводника, представленный на рис. 1, который был реализован в программной среде MathCad.

Созданный алгоритм позволил рассчитать необходимые для получения фуллеренов и наноалмазов режимы электровзрыва графитовых проводников заданных размеров (радиуса и длины l).

Методика эксперимента

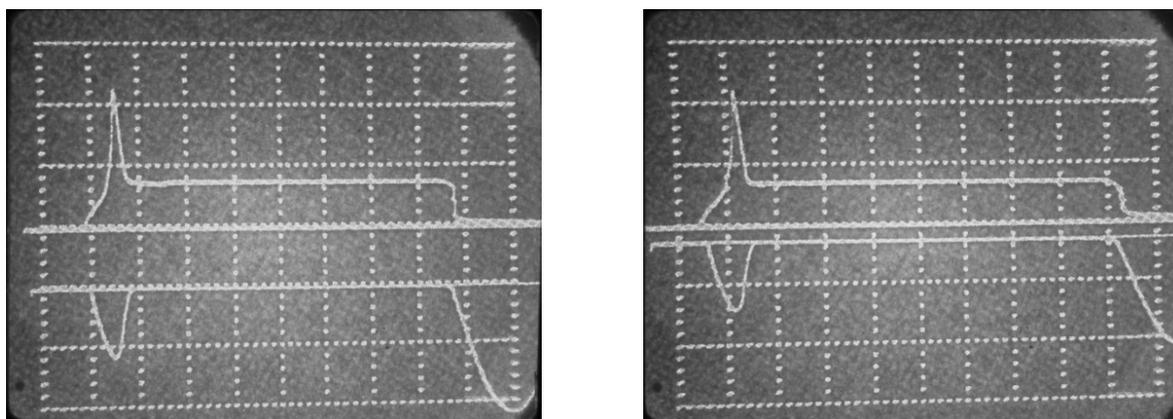
По теоретически рассчитанным режимам синтеза УНМ были проведены экспериментальные исследования с целью получения углеродных наноматериалов с заданными свойствами и сравнения экспериментальных параметров электровзрывного процесса с теоретическими.

В ходе выполнения работы производился электрический взрыв графитовых проводников в углеродсодержащих жидкостях. Благодаря подпружиненным контактам электродов обеспечивается надёжный электрический контакт и снижается уровень помех при измерениях. На дне камеры имеется слив, через который извлекалась жидкость с продуктами взрыва образцов. Электрическими датчиками были коаксиальный низкоомный шунт $R_{ш}$ и ёмкостный экранированный делитель $Z_{д1}/Z_{д2}$. Регистрация электрических сигналов осуществлялась запоминающим двухлучевым осциллографом С8-17.

Оцифровка полученных в ходе эксперимента осциллограмм тока и напряжения проводилась с использованием программного пакета "Grafdigitizer" с дальнейшей обработкой с помощью программного пакета "MathCad".

Результаты экспериментальных исследований и их анализ

На рис. 2 изображены характерные осциллограммы тока и напряжения для электрического взрыва графитового проводника при реализации одного из «фуллереновых» режимов, параметры которого были рассчитаны по вышеприведенному алгоритму. Для исследования влияния рабочей среды на характер электрического разряда в экспериментах использовали два типа углеродсодержащих жидкостей – гексан и этанол. Анализируя вид кривых тока и напряжения, можно судить, что электрический разряд носит взрывной характер, так как амплитуда пика перенапряжения более чем в два раза превышает начальное напряжение. Следовательно, процесс сопровождается сублимацией графитового проводника. Также можно отметить, что электроразрядный процесс носит паузный характер, причем амплитуда тока вторичного пробоя значительно выше амплитуды тока самого электровзрыва и соизмерима с током короткого замыкания.



а

б

Рис. 2. Осциллограммы электрического взрыва графитового проводника в гексане (а) и этаноле (б) при реализации «фуллеренового» режима. Верхняя кривая – напряжение, нижняя – ток. $m_t=10$ мкс/дел, $m_u=10$ кВ/дел, $m_i=2,38$ кА/дел; $U_0=10$ кВ, $C=6$ мкФ, $L=10,5$ мкГн, $a=0,3$ мм, $l=50$ мм

При замене рабочей жидкости (гексана на этиловый спирт) происходит удлинение паузы тока на 20%, что скорее всего связано с характеристиками жидкостей, но в целом характер ЭВ остается аналогичным. Таким образом, это свидетельствует о том, что рабочая среда влияет не на сам электровзрыв проводников, а только лишь на дуговую стадию электроразряда и скорость охлаждения продуктов ЭВ в расширяющейся газовой полости.

Исследование продуктов электровзрыва, реализованного при полученных теоретически параметрах цепи, проведенное в Институте металлофизики НАН Украины, показало наличие в них фуллеренов [9].

На рис. 3 представлена характерная осциллограмма электрического взрыва графитовых проводников в гексане при реализации «алмазного» режима. Как видно из осциллограммы, электровзрыв носит беспериодический характер, при этом пробой происходит по испаряемой поверхности проводника, что приводит к сжатию центральной части и соответственно создает необходимое для синтеза алмаза давление в сердцевине проводника.

Исследование продуктов электровзрыва, реализованного при рассчитанных параметрах цепи, проведенное в Институте металлофизики НАН Украины, показало наличие в них алмазной фазы [9].

Обработка и анализ осциллограмм каждого ЭВ на предмет определения фактического максимума скорости нарастания тока и максимума его плотности показали, что эти максимумы достигаются в разные моменты времени, а их значения составляют $dI/dt=4,6 \cdot 10^8$ А/с и $j=4 \cdot 10^{10}$ А/м². Соответственно соотношение $j/(dI/dt)=86,9$ с/м². При теоретическом расчете величины соотношения плотности тока к его скорости нарастания использовались идеальные значения параметров графитовых проводников (то есть для чистого углерода). Поэтому экспериментальные значения $j/(dI/dt)$ отличаются от теоретических на 15%. Это является хорошим результатом, поскольку как погрешности, формируемые в процессе цифровой обработки аналоговых сигналов, так и погрешности, связанные с классом точности измерительного комплекса, имеют такие же значения. Такой же вывод можно сделать и для «алмазного» режима, где фактическая скорость нарастания тока и его плотность составляют $dI/dt=3,7 \cdot 10^{10}$ А/с и $j=3,9 \cdot 10^9$ А/м², а их соотношение $j/(dI/dt)=0,11$ с/м², что отличается от теоретических на 10%.

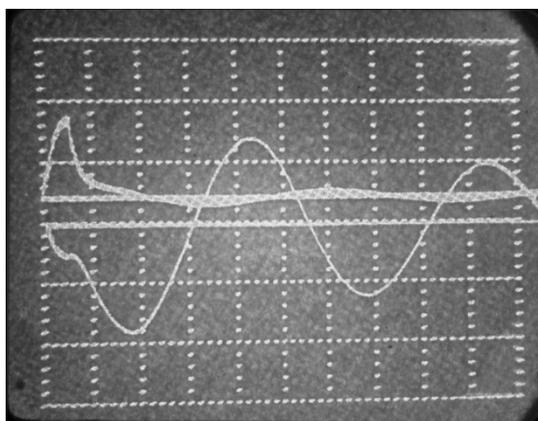


Рис. 3. Осциллограммы электрического взрыва графитового проводника в гексане при реализации «алмазного» режима. Верхняя кривая – напряжение, нижняя – ток. $t_i = 5$ мкс/дел, $t_u = 25$ кВ/дел, $t_i = 23,8$ кА/дел; $U_0 = 37$ кВ, $C = 6$ мкФ, $L = 2,639$ мкГн; $a = 2$ мм, $l = 25$ мм

Таким образом, оптимизированы процессы синтеза различных форм углерода при ЭВ графитовых проводниках.

Заключение

Теоретически получены выражения, определяющие условия синтеза фуллеренов и наноалмаза в процессе электровзрыва цилиндрических графитовых проводников.

На основании этих теоретических соотношений разработан алгоритм выбора комбинаций параметров электрической цепи и проводника, которые обеспечивают электровзрывной синтез фуллеренов или наноалмазов.

Экспериментально проверена и подтверждена адекватность полученных теоретических соотношений, удовлетворяющих условиям синтеза разных аллотропных форм углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванова В.С., Фолманис Г.Э. От наноматериалов – к интеллектуальным нанотехнологиям. *Металлургия машиностроения*. 2007, (1), 2–10.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода. *УФН*. 1995, **165**(9), 977–985.
3. Ходорковский М.А. Исследование состава высших фуллеренов при абляции углеродсодержащих материалов. *Журн. технич. физики*. 2005, **75**(10), 51–54.

4. Долматов В.Ю., Веретенникова М.В., Марчуков В.А., Суцев В.Г. Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов. *Физика твёрдого тела*. 2004, **46**(4), 600–605.
5. Rud A.D., Perekos A.E., Ogenko V.M., Shpak A.P., Uvarov V.N., Chuistov K.V., Lakhnik A.M., Voinash V.Z., Ivaschuk L.I. Different states of carbon produced by high-energy plasmachemistry synthesis. *J. Non-Crystalline Solids*. 2007, **353**, 3650–3654.
6. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Уваров В.Н., Иващук Л.И., Перекос А.Е., Богуславский Л.З., Орешкин В.И. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2008, **30**(6), 833–847.
7. Pierson O.H. *Hand book of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Application.*, 2003. Park Ride, New Jersey, USA: NoesPublications, 419 p.
8. Кускова Н.И. Фазовые превращения углерода в процессе нагрева мощным импульсом тока. *Письма в журн. технич. физики*. 2005, **31**(17), 28–34.
9. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Бакларь В.Ю., Иващук Л.И. Физические аспекты формирования различных аллотропных форм наноразмерного углерода в процессе электровзрыва. *Журнал технической физики*. 2010, **80**(9), 57–62.

Поступила 15.07.10

Analytical correlations for prognostication of structurally-phase transformations of carbon under the influence of powerful impulses of current on cylindrical graphite conductors are received theoretically. The parameters of electric chain and sizes of conductor for realization of fullerenes and nano-diamond synthesis are definite. Adequacy of the offered algorithm, what determines combinations of electric chain and conductor's parameters is experimentally confirmed.
