

Инструмент, порошки, пасты

УДК 621.762

А. П. Возняковский*, **А. В. Смирнов**, **Б. А. Федоров**,
А. Х. Хорева, **Ф. А. Шумилов** (Санкт-Петербург)

*voznap@mail.ru

Геометрические характеристики частиц детонационного углерода по данным рентгеновского малоуглового рассеяния

Впервые методом малоуглового рентгеновского рассеяния изучена морфология продукта детонационного разложения смесевых взрывчатых веществ в условиях отрицательного кислородного баланса – детонационного углерода. Показано, что детонационный углерод представляет собой дискретный набор частиц, имеющих форму сплюснутого эллипсоида вращения (с соотношением осей 1:20...1:25), сформированных аморфной углеродной компонентой, в которые включают как минимум одну частицу кристаллической фазы – детонационного алмаза. Впервые рассчитаны геометрические размеры частицы.

Ключевые слова: детонационный синтез, детонационный углерод, детонационные наноалмазы, метод малоуглового рентгеновского рассеяния.

ВВЕДЕНИЕ

Высокодисперсные кристаллы алмаза, получаемые в процессе взрывного разложения смесевых взрывчатых веществ в условиях отрицательного кислородного баланса – детонационные наноалмазы (ДНА) – уверенно вышли из тени фуллеренов и нанотрубок и заняли место в ряду доступных для межлабораторных исследований аллотропных форм наноуглерода. В этой связи интенсивно растет число журнальных публикаций и монографий, посвященных как академическим исследованиям морфологии ДНА, так и областям их практического применения [1–6].

Порошки ДНА по типу организации частиц являются представителями наноструктурированных веществ. Высокая дисперсность и наличие функциональных групп – два основных параметра, на которых базируются практически все попытки внедрения ДНА в практику. В настоящее время наиболее эффективно ДНА применяют в медико-биологической практике. Как правило, эксплуатируют потенциально высокую адсорбционную активность частиц ДНА. Перспективным считается формирование сложных комплексов

ДНА с физиологически активными молекулами, для целенаправленной доставки лекарственных препаратов к пораженному органу [7, 8].

Следует отметить, что ДНА не являются продуктом детонационного синтеза. Продукт синтеза представляет собой механически неразделяемую смесь аллотропных форм углерода, включающую две основные компоненты: аморфную и кристаллическую. Частицы кристаллической фазы выделяют непосредственно из продуктов детонационного синтеза – детонационного углерода¹ (ДУ) – путем ряда достаточно сложных технологических операций. Собственно кристаллическая компонента и получила название “детонационные наноалмазы”. Безусловно, в процессе выделения частиц ДНА, влияние внешних факторов (высокие давление и температура, действие окислительных агентов) приведет к значительным изменениям в их морфологии и коллоидно-химических характеристиках в сопоставлении с теми, которые закладываются физикой и термодинамикой взрыва. Механизм детонационного синтеза, приводящего к формированию ДНА, несмотря на длительное время, прошедшее после первоначальных успешных опытов, не вышел за рамки феноменологических моделей [9–14]. Можно предположить, что, с точки зрения уточнения моделей формирования структуры и свойств кристаллической фазы, изучение непосредственного продукта детонационного синтеза, несомненно, окажется полезным. Следует отметить, что ДУ в свою очередь нашел свою нишу в полимерном материаловедении [15], и в связи с этим его изучение представляет несомненный интерес, как с научной, так и с практической точки зрения.

Целью настоящей работы являлось изучение морфологии частиц ДУ.

Для исследования был выбран метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), позволяющий непосредственно определять структурные характеристики исследуемых объектов в высокодисперсном диапазоне размеров.

При применении метода МУРР максимальный отклик дают частицы с наибольшей плотностью. С этой точки зрения можно ожидать, что в основном полученная информация будет касаться кристаллической фазы. С другой стороны, следует учитывать, что теория наноструктурированных веществ предсказывает, что для веществ с размером частиц в диапазоне 1–5 нм доля поверхностных атомов может достигать 35 %. В рассматриваемом случае это приведет к минимизации различия значений плотностей кристаллической и аморфной компоненты. Следовательно, допустимо считать, что в нашем эксперименте частицы ДУ являются однородными по плотности. Соответственно, полученная информация будет относиться именно к частицам ДУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали ДУ, полученный ЗАО “Синта” (Минск, Беларусь). Содержание кристаллической компоненты в ДУ было определено в СКТБ “Технолог” (Санкт-Петербург). по принятой там технологии выделения ДНА из продуктов подрыва [16] и составило 65 % (по массе). Очистку поверхности частиц ДУ от посторонних примесей проводили по ранее разработанной методике

¹ Для продукта детонационного синтеза нет общепринятого названия. В литературе часто встречается название – алмазная шихта (АШ). Но можно встретить и другие названия: ультрадисперсный алмазографит (УДАГ), технический алмазосодержащий углерод (ТАУ). Используемый авторами термин “детонационный углерод” достаточно хорошо интегрирует все эти понятия и логично дополняет термин “детонационные наноалмазы”.

[17], включающей последовательную выдержку при температуре жидкого азота и прогрев при температуре 350 °С в условиях высокого вакуума.

Для нивелирования ошибок, связанных с произвольным отбором пробы из композиционно неоднородного образца, навеску ДУ распределяли по объему тонкой пленки полиуретана. С этой целью была разработана методика наполнения полимера непосредственно в процессе синтеза. Были получены три образца с наполнением 0,1, 0,2, 0,5 % (по массе) ДУ.

Малоугловые измерения проводили с помощью блочной коллимационной камеры Краткого (производство “Anton Paar”, Австрия). Использовали рентгеновскую трубку с медным катодом (линия $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны $\lambda = 0,1542$ нм). Детектором служил фотоэлектронный умножитель. Толщина образцов была около 2 мм. Интенсивности рассеяния от всех образцов приводили к толщине образца 1 мм, линейной плотности первичного пучка в плоскости регистрации $10^7 \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Во все измеренные кривые интенсивности $I(q)$ рассеяния были внесены коллимационные поправки. В этом варианте расчета из интенсивностей рассеяния композитными образцами вычитали интенсивности рассеяния ненаполненным полимером; модуль вектора рассеяния $q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$, где θ – угол рассеяния. Примененный метод обработки экспериментальных данных позволял значительно снизить погрешность измерения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости $I(q)$ для полимера без наполнителя и образцов полимера с ДУ в качестве наполнителя. Кривые рассеяния наполненных образцов приводили к массовой доле наполнителя 0,5 %, и в результате, как видно на рис. 1, эти кривые практически совпали. В то же время эти кривые заметно отличаются от кривой рассеяния ненаполненным полимером. Это свидетельствует о том, что частицы ДУ достаточно равномерно распределены и, следовательно, можно считать, что рассеяние происходит на изолированных частицах.

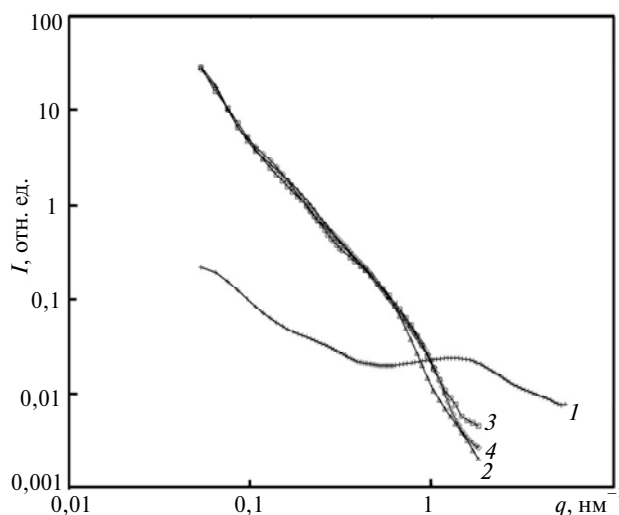


Рис. 1. Интенсивность рассеяния образцами композитов на основе полимера после внесения коллимационных поправок и вычитания рассеяния от матрицы: полимер без наполнителей (1), наполненный ДУ 0,1 (2), 0,2 (3), 0,5 (4) % (по массе).

На основе разностных кривых рассеяния, построенных в координатах Гинье (рис. 2), для композитов с ДУ был найден средний радиус инерции частиц $R_g = (33 \pm 4)$ нм.

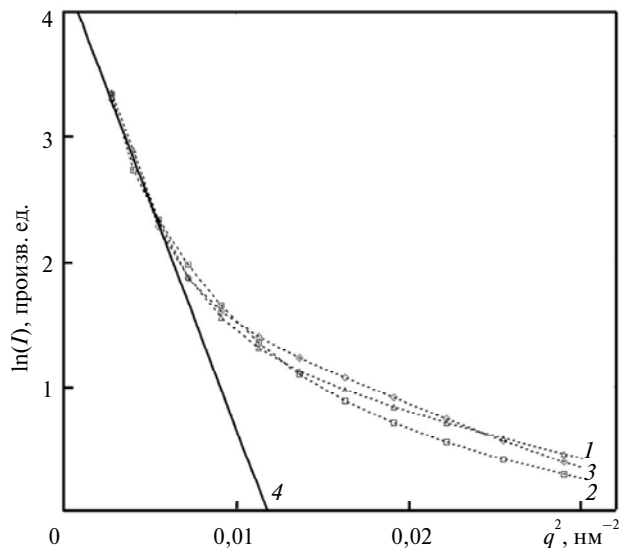


Рис. 2. Начальный участок (в координатах Гинье) интенсивности рассеяния частицами ДУ в составе композита: 0,1 (1), 0,2 (2), 0,5 (3) % (по массе); 4 – зависимость $\ln(I(q)) = \text{const} - \frac{1}{3}R_g^2 q^2$ при $R_g = 33$ нм.

Если построить экспериментальную интенсивность рассеяния для образца с массовой долей ДУ 0,5 % в координатах $\ln(Iq^2)$ от q^2 , то на кривой рассеяния наблюдается достаточно протяженный прямолинейный участок (рис. 3). Наличие такого участка, как следует из представленного ниже рассмотрения, свидетельствует о том, что рассеяние происходит на тонких хаотически ориентированных частицах. Причем наклон прямолинейного участка не зависит от массовой доли наполнителя.

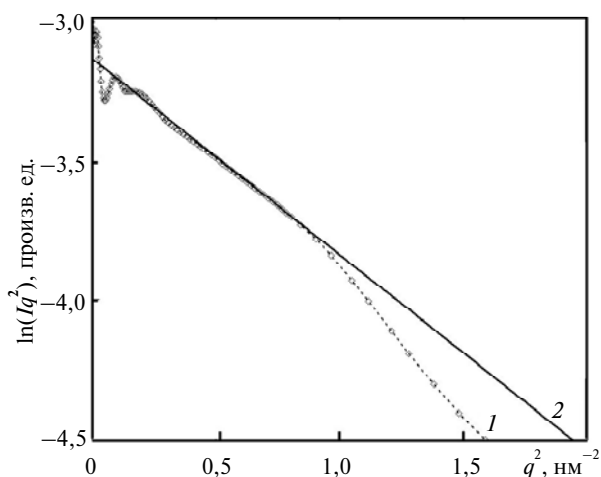


Рис. 3. Прямолинейный участок зависимости $\ln(Iq^2)$ от q^2 на кривой рассеяния частицами ДУ в составе композита при массовой доле шихты 0,5 % (по массе): 1 – экспериментальная кривая; 2 – зависимость $\ln(Iq^2) = \text{const} - T^2 q^2 / 12$ при $T = 2,9$ нм.

Будем моделировать эти частицы хаотически ориентированными параллелепипедами, у которых две стороны (A и B) существенно больше третьей (T).

Для однородного параллелепипеда, стороны которого ориентированы вдоль координатных осей реального пространства (сторона $A = 2a$ ориентирована вдоль оси x , сторона $B = 2b$ – вдоль оси y , сторона $T = 2c$ – вдоль оси z), интенсивность рентгеновского рассеяния, как известно, определяется формулой

$$I(X, Y, Z) = (8abc)^2 \left[\frac{\sin aX}{aX} \cdot \frac{\sin bY}{bY} \cdot \frac{\sin cZ}{cZ} \right]^2, \quad (1)$$

где X, Y, Z – координатные оси обратного пространства, причем модуль вектора рассеяния $q = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}$.

Если считать, что $aX, bY \gg 1$, то, как видно из формулы (1), во всей области обратного пространства, за исключением оси Z , интенсивность рассеяния практически равна нулю. Очевидно, что вдоль оси Z она определяется формулой

$$I(Z) = (8abc)^2 \left[\frac{\sin cZ}{cZ} \right]^2 \quad (2)$$

или

$$I(q) = (8abc)^2 \left[\frac{\sin cq}{cq} \right]^2, \quad (3)$$

так как $Z = q$.

Для получения интенсивности $\tilde{I}(q)$ рассеяния от параллелепипеда при его произвольной (хаотической) ориентации относительно первичного рентгеновского пучка необходимо интенсивность, заключенную в интервале dq ,

т. е. $dI(q) = (8abc)^2 \left[\frac{\sin cq}{cq} \right]^2 dq$, распределить по шаровому слою

$dV_q = 4\pi q^2 dq$ радиуса q и толщины dq . Тогда

$$\tilde{I}(q) = \frac{dI(q)}{dV_q} = \frac{(8abc)^2}{4\pi q^2} \left[\frac{\sin cq}{cq} \right]^2. \quad (4)$$

Если в экспериментальной области углов рассеяния существует участок, для которого величина cq мала, можно воспользоваться разложением $\sin cq$ в ряд, и тогда

$$\tilde{I}(q)q^2 = \frac{(8abc)^2}{4\pi} \left[1 - \frac{c^2 q^2}{3} + \dots \right] \quad (5)$$

или

$$\ln[\tilde{I}(q)q^2] = \ln \left[\frac{(8abc)^2}{4\pi} \right] + \ln \left[1 - \frac{c^2 q^2}{3} + \dots \right]. \quad (6)$$

С учетом разложения логарифма в ряд при малых cq получаем

$$\ln[\tilde{I}(q)q^2] = \ln\left[\frac{(8abc)^2}{4\pi}\right] - \frac{c^2q^2}{3} + \dots \quad (7)$$

Как следует из формулы (7), построение зависимости $\ln(Iq^2)$ от q^2 дает для указанного участка углов рассеяния прямую линию, тангенс угла наклона которой

$$\text{tg}\theta = -\frac{c^2}{3} = -\frac{T^2}{12}, \quad (8)$$

что позволяет рассчитать толщину T пластин. Для порошка из таких частиц при малом q на малоугловой индикатрисе $I(q)$ должен существовать участок, на котором $\ln(Iq^2) = \text{const} - T^2q^2/12$ и зависимость $\ln(Iq^2)$ от q^2 должна иметь протяженный прямолинейный участок. Таким образом, по наклону прямолинейного участка на рис. 3 можно оценить среднюю толщину частиц: $T = (2,9 \pm 0,1)$ нм.

Для определения двух других размеров частиц A и B можно воспользоваться методом стандартных кривых, в основе которого лежит совпадение экспериментальной интенсивности рассеяния, построенной в координатах $\ln(I)$ от $\ln(q)$, с одной из “стандартных” кривых, рассчитанных для вытянутых и сплюснутых однородных эллипсоидов вращения. На рис. 4 представлена экспериментальная кривая, которая практически во всей области углов хорошо совпадает со “стандартной” кривой рассеяния для сильно сплюснутого эллипсоида вращения с соотношением осей 1:20...1:25. Для рассчитанного выше интервала радиусов инерции $R_g = (33 \pm 4)$ нм и найденного соотношении осей диаметр d частиц должен лежать в интервале 40–50 нм, толщина частиц должна составлять $T = (2,1 \pm 0,5)$ нм.

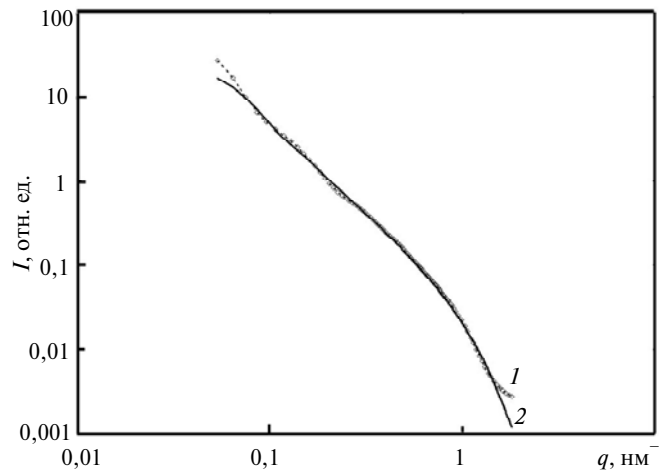


Рис. 4. Сравнение экспериментальной (1) и модельной (2) интенсивностей рассеяния частицами ДУ в составе композита при массовой доле наполнителя 0,5 %; модельная интенсивность рассчитана для неориентированных частиц в форме сплюснутых эллипсоидов вращения с радиусом инерции 26 нм и отношением полуосей 0,044.

Основываясь на полученных авторами экспериментальных данных, предложена следующая модель частицы ДУ: сильно сплюснутый эллипсоид вращения с диаметром 40–50 нм и толщиной 2–3 нм. Метод рентгенографии

дает размеры субчастиц агрегатов ДНА в диапазоне 2–7 нм [1]. Принимая во внимание соотношения массовых долей аморфной и кристаллической фазы, можно предположить, что основная масса аморфной компоненты сосредоточена по экватору частицы, оставляя практически открытой боковую поверхность ДНА (рис. 5). Представленная модель носит феноменологический характер и не противоречит известным из литературы расчетным моделям морфологии частицы ДНА. Отметим также, что предлагаемая модель адекватно объясняет и достижение эффекта усиления при применении ДУ в полимерном материаловедении, а именно наличие адсорбционно активной поверхности частицы ДУ, обусловленной включенными в ее состав частицами ДНА. Разумеется, полученные результаты нуждаются в проверке другими экспериментальными методами, например, с помощью электронной микроскопии.

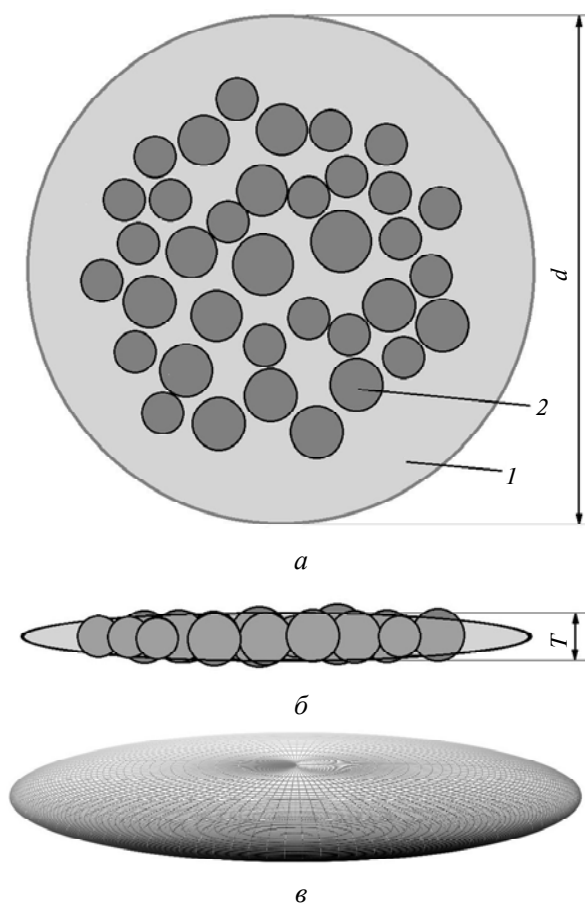


Рис. 5. Модель частицы ДУ: сплюснутый эллипсоид вращения (толщина $T = 2\text{--}3$ нм, диаметр $d = 40\text{--}50$ нм), состоящий из аморфного углерода (1), в который инкорпорированы частицами ДНА (2); вид сверху (а), вид сбоку (б), 3D-модель сплюснутого сфероида вращения (в).

ВЫВОДЫ

Впервые метод рентгеновского малоуглового рассеяния применен для изучения морфологии частиц прямого продукта детонационного синтеза – детонационного углерода.

Впервые предложена феноменологическая модель, согласно которой детонационный углерод может быть представлен, как ансамбль дискретных частиц, имеющих форму сплюснутого эллипсоида вращения с диаметром 40–50 нм и толщиной 2–3 нм.

Основная масса аморфной компоненты частицы детонационного углерода сосредоточена по экватору частицы, оставляя практически открытой боковую поверхность, сформированную частицами ДНА.

Вперше методом малокутового рентгенівського розсіювання вивчено морфологію продукту детонаційного розкладання сумішевих вибухових речовин в умовах негативного кисневого балансу – детонаційного вуглецю. Показано, що детонаційний вуглець являє собою дискретний набір частинок, що мають форму сплюснутого еліпсоїда обертання (із співвідношенням осей 1:20...1:25), сформованих аморфною вуглецевою компонентою, які включають як мінімум одну частинку кристалічної фази – детонаційного алмазу. Вперше розраховано геометричні розміри частинки.

Ключові слова: детонаційний синтез, детонаційний вуглець, детонаційні наноалмази, метод малокутового рентгенівського розсіювання.

The authors have been the first to study morphology of the detonation carbon – the product of detonation decomposition of multicomponent explosives under the oxygen deficiency conditions – by the small-angle X-ray scattering method. The detonation carbon is shown to be a discrete set of particles in the form of oblate spheroids (with an axes ratio ranging between 1:20 and 1:25), which have been formed by an amorphous carbon component and contain at least one particle of the crystalline phase—the detonation diamond. It is the for first time that the geometrical dimensions of a particle have been calculated.

Keywords: detonation synthesis, detonation carbon, detonation nanodiamonds, small-angle X-ray scattering.

1. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. – М.: Энергоатом, 2003. – 271 с.
2. Detonation nanodiamonds: science and applications / Eds. A. Ya. Vul', O. A. Shenderava. – Pan Stanford Publishing, 2002. – 204 p.
3. Верещакин А. Л. Свойства детонационных наноалмазов. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2005. – 134 с.
4. Detonation nanodiamonds – science and technology / Ed. A. Ya. Vul', O. A. Shenderava. – Pan Stanford Publishing, 2013. – 400 p.
5. Vul' A., Baidakova M., Dideikin A. Nanocrystalline diamond // Carbon Nanomaterials, Second Edition Series / Eds. Y. Gogotsi, V. Presser. – Adv. Mater. Technol. Publ., 2013. – 529 p.
6. Nanodiamonds / Ed. Williams O. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013. – V. 31.
7. Ruojin Liu, Fenghua Zhao, Xiaoyan Yu et al. Synthesis of biopolymer-grafted nanodiamond by ring-opening polymerization // Diamond Relat. Mater. – 2014. – **50**. – P. 26–32.
8. Shugalei I. V., Voznyakovskii A. P., Garabadzhiu A. V. et al. Biological activity of detonation nanodiamond and prospects in its medical and biological applications // Russ. J. General Chem. – 2013. – **83**, N 5. – P. 851–883.
9. Возняковский А. П., Долматов В. Ю., Шумилов Ф. А. Влияние условий детонационного синтеза на поверхностные характеристики детонационных наноалмазов // Сверхтв. материалы. – 2014. – № 3. – С. 33–42.
10. Fitzgibbons T. C., Guthrie M., Xu E. S. et al. Benzene-derived carbon nanofibers // Nature Materials. – 2015. – **14**. – P. 43–47.
11. Pichot V., Risse B., Schnell F. et al. Nanomatériaux pour les systèmes sous sollicitations extrêmes // Sci. Reports. – 2013. – N 3, art. 2159.
12. Titov V. M., Tolochko B. P., Ten K. A. et al. Where and when are nanodiamonds formed under explosion? // Diamond Relat. Mater. – 2007. – **16**, N 12. – P. 2009–2013.
13. Долматов В. Ю., Мюллюмяки В., Веханен А. Возможный механизм образования наноалмаза при детонационном синтезе // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 3. – С. 19–28.
14. Bochechka A. A., Nazarchuk S. N., Oleinik G. S. On manufacturing self-bonded diamond // J. Superhard Mater. – 2010. – **32**, N 6. – P. 432–434.

15. *Цыпкина И. М., Возняковский А. П.* Влияние детонационного наноуглерода на свойства смесей на основе каучуков СКИ-5 и СКИ-3 // *Каучук и резина.* – 2003. – № 1. – С. 10–13.
16. *Долматов В. Ю.* Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. – СПб.: “Профессионал”, 2011. – 536 с.
17. *Voznyakovskii A. P., Shumilov F. A., Ibatullina A. Kh., Shugalei I. V.* Environmental issues related to preparation of detonation nanodiamonds. surface and functionalization // *Russ. J. General Chem.* – 2012. – **82**, N 13. – P. 2253–2255.

ФГУП “НИИСК”
Научно-исследовательский ин-т
синтетического каучука

Поступила 14.11.14