

Влияние модифицирования борным ангидридом на графитизацию наноалмазов

Г. А. Чиганова, А. В. Высотин

Исследован процесс графитизации детонационных наноалмазов (НА), модифицированных борным ангидридом в процессе извлечения из продуктов детонационного синтеза. Показано, что модифицирование приводит к возрастанию величины энергии активации графитизации НА, замедлению их структурной перестройки по сравнению с образцами кислотной очистки.

Ключевые слова: наноалмазы; графитизация; энергия активации; модифицирование.

The graphitization of detonation nanodiamonds, modified with boric anhydride during extraction from detonation synthesis products, is investigated. It is shown, that modification increases the activation energy of graphitization of nanodiamonds and slowing their structural adjustment compared with samples of acid cleaning.

Keywords: nanodiamonds, graphitization, activation energy, modification

Введение

Исследование процесса графитизации алмазов различного происхождения при нагревании в вакууме имеет важное значение для получения компактов и композитов на их основе. Для синтетических и природных алмазов различной дисперсности в литературе приводят разные значения температур начала графитизации (например, 1270–1670 К [1]) и величин энергии активации процесса (в [2] от 200 до 1100 кДж/моль). Выделяют две температурные области графитизации алмазов: согласно данным [3] низкотемпературная область до 1930 К характеризуется величиной энергии активации $E_a = 170$ кДж/моль, при более высоких температурах — 1200 кДж/моль. В [4] указывается, что при температурах до 2000 К графитизация идет по диффузионному механизму с $E_a = 336 \pm 21$ кДж/моль, при $T > 2000$ К происходит спонтанная графитизация, сопровождающаяся термодеструкцией алмаза, $E_a = 42 \pm 8$ кДж/моль.

Процесс графитизации алмазов катализируют карбидообразующие металлы, соответствующее уменьшение энергии активации зависит от их природы и присутствия кислорода, также являющегося катализатором графитизации [5]. В [3] также отмечается возможная связь низкотемпературной

графитизации с влиянием кислородсодержащих соединений и близость величин энергии активации этого процесса и окисления алмазов; указывается, что окисление алмазов при низких давлениях сопровождается образованием на его поверхности тонкого слоя графита, при этом окисляется не сам алмаз, а графит.

Исследования графитизации НА детонационного синтеза актуальны не только для определения условий их эффективного использования, но и с целью получения новых углеродных наноматериалов [6]. Как и для алмазов иных способов получения, данные разных авторов о температуре начала графитизации НА также различны. Согласно [7] температура начала перехода в неалмазную фазу при прокаливании в вакууме 1373 К (определяли по появлению линии 002 С на дифрактограммах порошков). В [8] анализ рентгеновских данных указывает, что зарождение графитовой фазы при отжиге НА в аргоне наблюдается при $T > 1200$ К. В работе [9] приведен диапазон экспериментально найденных рядом авторов значений температуры графитизации НА: 720–1320 К. Такой разброс объяснен разным качеством исследуемых образцов НА, зависящим от различий условий синтеза у разных производителей НА (состава, массы и формы заряда, объема взрывной

камеры, способа охлаждения НА во взрывной камере, способа очистки) [9].

В [10] показано, что в интервале температур 1370 – 1860 К процесс графитизации протекает с поверхности в объем частиц НА, начальную температуру процесса связывают с температурой полного удаления химических групп, стабилизирующих поверхность. Кинетика изотермической поверхностной графитизации исследованных в [11] НА кислотной очистки может быть описана на основании модели уменьшающейся сферы, величина энергии активации графитизации в указанной области температур составляет 188 ± 17 кДж/моль. Следует отметить, что приведенное значение в пределах погрешности совпадает с определенной нами ранее величиной энергии активации реакции окисления НА, выделенных из продуктов детонации кислотной обработкой: 182 ± 3 кДж/моль [12]. В той же работе нами показано, что борный ангидрид является селективным ингибитором окисления НА, что и использовано для разработанного способа очистки НА от неалмазного углерода путем нагрева на воздухе в присутствии борного ангидрида [13]. Установлено, что содержание бора в полученных порошках (не менее 2 масс. %) не понижается при не разлагающей НА обработке кислотами и щелочами. Соединения бора не детектируются рентгеновским дифракционным методом, в том числе и после термообработки порошков в вакууме. Совокупность данных ядерного магнитного резонанса, рентгено-фазовой электронной спектроскопии и метода контролируемого химического разложения позволяет предположить существование связей как В – О, реализуемых на поверхности НА, так и В – С, осуществляемых при диффузии бора в приповерхностные слои алмазных частиц [14].

Полученные таким способом НА характеризуются пониженной скоростью окисления при нагреве на воздухе по сравнению с НА кислотной очистки.

Известно, что введение борного ангидрида в порошки НА позволяет уменьшить интенсивность графитизации при спекании и получении компактов [15, 16].

Цель данной работы — исследование влияния модифицирования поверхности НА борным ангидридом в процессе извлечения из продуктов детонационного синтеза на их графитизацию.

Методика эксперимента

Объект исследования — порошки НА, полученные при детонации сплава тринитротолуол/гексоген

в соотношении 2/3 в атмосфере CO_2 и очищенные от неалмазного углерода по способу [13] (ТУ 3974-001-10172699-94). Содержание бора в НА, определенное атомно-абсорбционным анализом раствора продуктов озоления их точных навесок (прибор ААС-1N; пламени ацетилен-оксид азота (I) и ацетилен-воздух), составило 2,3 масс. %. Для термовакuumирования порошков в интервале температур 1323 – 1473 К в течение 20 – 100 минут использовали универсальный вакуумный пост ВУП-5М с дополнительным внешним источником тока, подсоединенного к контактам вольфрамовой нити накаливания внутри вакуумной камеры. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker).

Измерения выполнены в 2 – 3-х параллельных опытах.

Результаты и их обсуждение

Дифрактограмма исследуемого порошка НА с максимумами, соответствующими (111), (220) и (311)-отражениям от решетки алмаза, приведена на рис. 1а. Дифракционные максимумы расположены

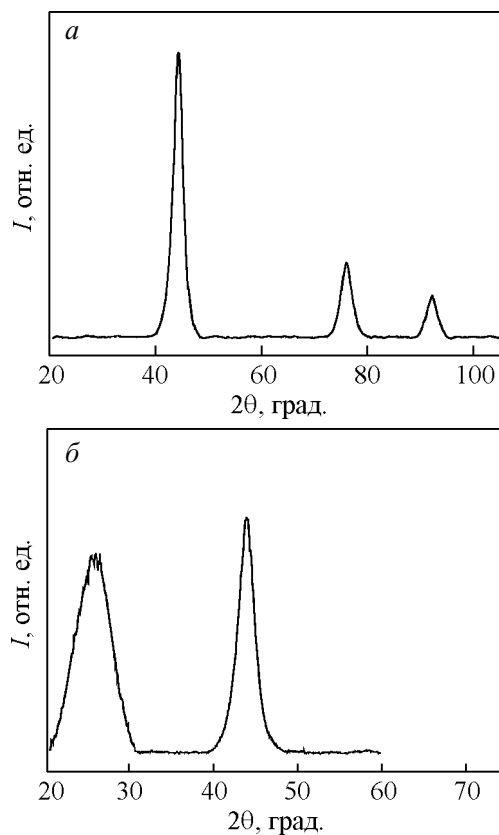


Рис. 1. Дифрактограмма порошков НА: а – исходного; б – полученного после термовакuumирования при 1470 К в 1 ч.

практически на тех же углах, что и в [8] для НА, полученных в атмосфере CO_2 и выделенных из продуктов детонации высокотемпературной обработкой в азотной кислоте под давлением. По сравнению с данными указанной работы отличаются соотношения высоты пиков: относительная интенсивность дифракционных максимумов (220) и (311) для исследуемых нами НА значительно выше и приближаются к данным картотеки ASTM для алмаза кубического гранецентрированного. Нагрев порошков НА в вакууме сопровождается убылью их массы (до 12 %) за счет выделения газообразных соединений, при повышенных температурах преимущественно CO и CO_2 при разложении поверхностных групп. Как показано в работе [17], посвященной сравнительному изучению НА различных способов получения (в том числе и объекта нашего исследования), при температурах до 670 К разлагаются карбоксильные группы с образованием CO_2 . В интервале 670 – 870 К начинают разрушаться кислотнo-ангидридные группы с десорбцией CO и CO_2 . Заметное выделение CO_2 , наблюдаемое при 870 – 970 К может быть связано с разложением лактонных групп. Высокотемпературные максимумы десорбции CO (870 – 1370 К), не сопровождающейся выделением CO_2 , свидетельствуют о разложении эфирных, гидроксильных и карбонильных групп [17].

По данным РФА вакуумирование НА и прогрев при температурах эксперимента приводит к появлению дифракционного максимума при $2\theta \approx 26^\circ$ (плоскость отражения (002) графита). Дополнительные максимумы (или гало) при других углах не наблюдаются. Для порошков, полученных после прогрева при 1323 К, характерна некоторая асимметричность профиля (002) со стороны малых углов, свидетельствующая о наличии разупорядоченного, аморфного углерода, но его количество, определенное по данным химического фазового анализа детонационного углерода [18], незначительно. С ростом температуры, как и в [19], образуется все более упорядоченный графит — на рис. 1б представлен фрагмент дифрактограммы порошка, полученного при термовакуумировании НА в течение 1 ч при 1470 К, максимальной температуре эксперимента.

По соотношению площадей пиков, соответствующих плоскостям отражений алмаза (111) при $2\theta \approx 44^\circ$ и графита (002) при $2\theta \approx 26^\circ$, была проведена оценка степени графитизации α . Зависимость рассчитанных значений функции $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ от времени при постоянной температуре носит линейный характер (рис. 2), что свидетельствует о применимости модели сжимающейся сферы (постоянной скорости передвижения фронта превращения) [20] к кинетике

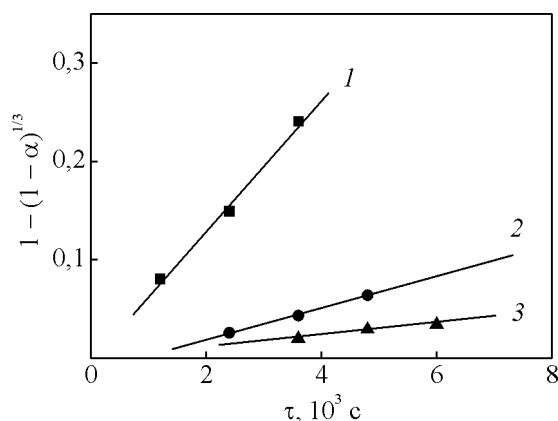


Рис. 2. Зависимость функции $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ от времени термовакуумирования t при температурах: 1 – 1473 К; 2 – 1373 К; 3 – 1323 К.

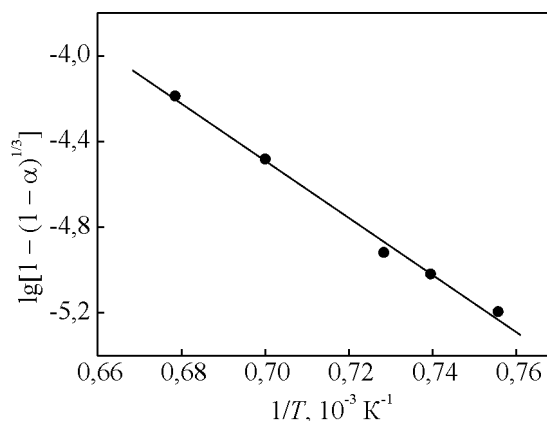


Рис. 3. Зависимость логарифма функции $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ от обратной температуры.

графитизации НА в исследуемых температурном и временном диапазонах.

Соответственно для расчета величины энергии активации E_a процесса графитизации НА использованы зависимости логарифма функции $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$ от обратной температуры (рис. 3), $E_a = 255,7 \pm \pm 2,2$ кДж/моль.

Полученное значение в пределах погрешности совпадает с величиной энергии активации окисления смеси НА кислотной очистки с борным ангидридом, определенной нами ранее в изотермических условиях: $250,7 \pm 5,1$ кДж/моль [12]. Содержание борного ангидрида в исследованной смеси составляло 7,5 масс. %, что в пересчете на бор практически соответствует его содержанию в изучаемых в данной работе порошках НА.

Сравнительные эксперименты по термовакуумированию при 1270 К порошков НА, модифицированных соединениями бора в процессе извлечения из продуктов детонационного синтеза, и НА, выделен-

ных из тех же продуктов детонации кипячением в смеси концентрированных серной и азотной кислот, проводили в экспериментальной установке, включающей эксикатор с молибденовым нагревателем, заключенный в тройной экран из нержавеющей стали и алюминия, помещенный в вакуумную печь. Степень перехода НА в неалмазные модификации определяли по убыли массы термовакуумированных порошков в результате их обработки 30 мин в среде концентрированных серной и азотной кислот с учетом растворения металлических примесей. После такой обработки получается рентгеновски чистый алмаз; методика определения проверялась на порошках детонационного углерода, синтезированных в условиях, неблагоприятных для образования алмазов, и содержащих только неалмазные формы углерода; НА, выделенных из продуктов детонации кипячением в смеси концентрированных серной и азотной кислот, а также на смесях порошков в заданном соотношении.

Установлено, что термообработка в вакууме при данной температуре в течение 1 ч модифицированных НА привела к появлению 1 – 2 масс. % неалмазных форм углерода, в то время как для НА кислотной очистки их количество составляло 5 – 6%.

Можно заключить, что модифицирование НА борным ангидридом в процессе очистки от неалмазного углерода приводит к стабилизации их кристаллической решетки, замедлению структурной перестройки по сравнению с образцами кислотной очистки.

По данным РФА при длительном хранении порошков (более 15 лет) у НА кислотной очистки несколько возрастает интенсивность дифракционного максимума графита при $2\theta \approx 26^\circ$, для модифицированных НА такого эффекта не обнаружено. Происходящая при комнатной температуре графитизация НА, выделенных из продуктов детонации жидкофазным окислением неалмазного углерода, констатированная в [19], и отсутствие изменений в рентгеновском спектре модифицированных соединений бора НА при длительном хранении отмечены и авторами [21].

Пониженные скорости структурных изменений модифицированных НА предполагают возможность более широкого применения алмазных нанопорошков для получения композиционных материалов. В частности, в технологии получения электроконтактных композитов на основе меди (условное название КМК-МДА), перспективных в качестве заменителей серебра [22], используют взрывные микропорошки алмазов (торговой марки “ДАЛАН”). Применение в качестве добавки более дисперсных НА кислотной очистки сдерживается именно их

графитизацией (“распуханием” прессовок) при оптимальных температурах и времени спекания (1073 – 1233 К, 0,75 – 1,0 ч) [22]. Спекание прессовок из порошков электролитической меди с добавками модифицированных НА (предварительно диспергированных в этаноле) при указанных режимах показало отсутствие увеличения объема прессовок. Анализ остатка после растворения металла показал наличие не более 1 – 2 % неалмазного углерода, как и для порошка марки “ДАЛАН”.

Выводы

Модифицирование НА борным ангидридом в процессе извлечения из продуктов детонационного синтеза приводит к замедлению их графитизации при нагреве в вакууме по сравнению с НА кислотной очистки, что расширяет возможности применения алмазных нанопорошков для получения композиционных материалов.

Литература

1. Алмаз: Справочник. Под ред. Н.В. Новикова. Киев: Наукова думка, 1981, 77 с.
2. Курдюмов А.В., Полянкевич А.Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наукова думка, 1979, 188 с.
3. Федосеев Д.В., Буховец В.Л., Внуков С.П., Аникин Б.А. Графитизация алмазов при высоких температурах. Поверхностные и теплофизические свойства алмазов. К.: Наукова думка, 1985, с. 6 – 9.
4. Андреев В.Д. Спонтанная графитизация и термодеструкция алмаза при $T > 2000$ К. Физика твердого тела, 1999, т. 41, № 4, с. 695 – 701.
5. Ножкина А.В. Каталитическое фазовое превращение алмаза в графит. Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами. Киев: Наукова думка, 1984, с. 83 – 87.
6. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение. Успехи химии, 2007, т. 76, № 4, с. 375 – 397.
7. Верещагин А.Л., Сакович Г.В., Брыляков П.М. и др. Строение алмазоподобной фазы углерода детонационного синтеза. Докл. АН СССР, 1990, т. 314, № 4, с. 866 – 867.
8. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я. и др. Фазовый переход алмаз-графит в кластерах кластеров ультрадисперсного алмаза. Физика твердого тела, 1997, т. 39, № 6, с. 1125 – 1133.
9. Даниленко В.В. Оценка влияния на термостойкость детонационных алмазов размера частиц и степени их связности. Сверхтвердые материалы, 2009, № 4, с. 11 – 20.
10. Butenko Yu.V., Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L. et al. The kinetics of the graphitization of dispersed diamonds at

- low temperatures. J. App. Phys., 2000, v. 88, no. 7, p. 4380 – 4388.
11. Kuznetsov V.I., Butenko Yu. V. Diamond phase transition at nanoscale. Ultrananocrystalline diamond, synthesis, properties, and applications. Ed. O.L.Shenderova, D.M.Gruen. Norwich, New York: W. Andrew Publishing, 2006, p. 405 – 475.
 12. Чиганов А.С., Чиганова Г.А. Влияние борного ангидрида на окисление углерода детонационного синтеза. Кинетика и катализ, 1994, т. 35, № 5, с. 665 – 667.
 13. Чиганов А.С., Чиганова Г.А., Тушко Ю.В., Ставер А.М. Способ очистки детонационного алмаза. Патент РФ № 2004491, МКИ С 01 В 31/06. Б.И. 1993, № 45 - 46, с. 85.
 14. Чиганов А.С., Чиганова Г.А. О модифицировании поверхности ультрадисперсных алмазов соединениями бора. Всерос. научно-технич. конф. “Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы”. Красноярск, 28 - 29 сентября 2006. Красноярск: КГТУ, 2006, с. 68.
 15. Звонарев Е.В., Сеньют В.Т., Старченко И.М., Финская В.М. Особенности спекания УДА-порошков в условиях высоких давлений и температур. Сверхтвердые материалы, 1998, № 4, с. 41 – 46.
 16. Витязь П.А., Сеньют В.Т. Компактирование наноалмазов детонационного синтеза и свойства композиционных и поликристаллических материалов на их основе. Физика твердого тела, 2004, т. 46, № 4, с. 743 – 745.
 17. Кошечев А.П. Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов. Российский химический журнал, 2008, т. LII, № 5, с. 88 - 96.
 18. Чиганова Г.А. Применение химического разложения в анализе ультрадисперсных материалов. II межрегион. конф. “Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы”. Красноярск, 5 – 7 октября 1999. Красноярск: КГТУ, 1999, с. 175 – 176.
 19. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003, 272 с.
 20. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972, 554 с.
 21. Корец А.Я., Крылов А.С., Миронов Е.В. Сравнение спектров инфракрасного поглощения и спектров комбинационного рассеяния конденсированных образцов, полученных детонационным методом. Всерос. научно-технич. конф. “Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы”. Красноярск, 28 – 29 сентября 2006. Красноярск: КГТУ, 2006, с. 22 – 24.
 22. Иванов В.В. Физико-химические основы технологии и материаловедения порошковых электроконтактных композитов. Красноярск: КГТУ, 2002, 234 с.

Статья поступила в редакцию 13.04.2011 г.

Чиганова Галина Александровна — Сибирский федеральный университет, Институт инженерной физики и радиоэлектроники (г. Красноярск), доктор технических наук, доцент, профессор, старший научный сотрудник отдела физики нанофазных материалов Красноярского научного центра СО РАН. Специалист в области физикохимии наноматериалов. E-mail: chiganov@akadem.ru.

Высотин Александр Владимирович — Сибирский федеральный университет, Институт инженерной физики и радиоэлектроники (г. Красноярск), магистрант. E-mail: alexvysotin@mail.ru.