

05;12

Изучение фазовых превращений углерода в условиях экстремальных энергетических воздействий

© В.И. Орешкин,¹ С.А. Чайковский,¹ Н.А. Лабеецкая,¹ Ю.Ф. Иванов,¹ К.В. Хищенко,²
П.Р. Левашов,² Н.И. Кускова,³ А.Д. Рудь⁴

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН,
634055 Томск, Россия

e-mail: oreshkin@ovpe.hcei.tsc.ru

² Объединенный институт высоких температур РАН,
125412 Москва, Россия

³ Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
54018 Николаев, Украина

⁴ Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
03680 Киев, Украина

(Поступило в Редакцию 13 апреля 2011 г.)

На сильноточном генераторе МИГ (амплитуда тока 2.5 МА, время нарастания тока 100 ns) проведены эксперименты, целью которых являлось получение алмазоподобных форм углерода. Перед проведением экспериментов были выполнены магнитогидродинамические расчеты, которые показали, что при сжатии медных трубок диаметром 2–4 мм, наполненных графитом, возникают условия, необходимые для синтеза алмазоподобных структур. Продукты взрыва проанализированы на дифракционном просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125. Анализ показал, что в процессе взрыва весь графит перешел в кубический углерод: обнаружены кристаллы простой кубической структуры с постоянной решетки $a = 0.5545$ nm и гранецентрированной кубической структуры с $a = 0.3694$ nm; размер получившихся кристаллов 5–25 nm.

Введение

Ультрадисперсные углеродные материалы в последнее время вызывают большой научный и практический интерес, что обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами и широкими перспективами практического использования. В настоящее время они находят применение в приборостроении, микроэлектронике, биологии, медицине, сельском хозяйстве. Особенно эффективное приложение они могут найти для интенсификации технологических процессов порошковой металлургии, производства сплавов накопителей водорода, создания конденсаторов с повышенной удельной емкостью, а также для создания новых композиционных материалов и поликристаллических сплавов со сверхмелким зерном и др.

Ультрадисперсные материалы представляют собой ансамбли малых частиц разной формы, размеры которых составляют 1–1000 nm. Малые размеры приводят к появлению особенностей многих физико-химических свойств, в частности, к изменению величины и типа межатомных связей, понижению температуры плавления, стабилизации высокотемпературных фаз, появлению новых полиморфных модификаций, образованию неизвестных ранее фаз и соединений. Кроме того, при уменьшении размеров частиц до 10 nm и менее в них могут проявляться специфические размерные эффекты, связанные с тем, что характерная длина какого-либо процесса или явления становится близкой к размерам элементов системы.

В последние годы широкое распространение получили электрофизические методы получения ультрадисперс-

ных материалов [1,2]. К преимуществам этих методов можно отнести относительную простоту технологического оборудования, отсутствие экологически вредных выбросов и стоков и др. Эти методы позволяют получать ультрадисперсные материалы в широком диапазоне размеров от 1 nm до 1 μm. Известно [3–5], что в процессе электрического взрыва реализуются условия, необходимые для синтеза различных фаз углерода. В частности, при высоких давлениях (давление синтеза $p_s \sim 300–700$ kbar) и относительно низких температурах ($T_s \sim 1200$ K) возможно образование лонсдейлита (lonsdaleite, гексагональный алмаз), вещества в полтора раза более прочного, чем обычный кубический алмаз [6]. Оценим требования к импульсу тока, при протекании которого по цилиндрическому графитовому проводнику могут быть реализованы условия, необходимые для синтеза лонсдейлита.

Давление в проводнике определяется давлением магнитного поля, поэтому

$$p_s > \frac{B^2}{8\pi} = \frac{I^2}{2\pi c^2 R^2}, \quad (1)$$

где B — индукция магнитного поля на границе проводника, I — ток через проводник, R — радиус проводника, c — скорость света в вакууме.

Температура определяется джоулевым нагревом проводника, т. е.

$$\rho c_V T_s \approx \frac{1}{2} \frac{j^2 \tau_f}{\sigma} = \frac{I^2 \tau_f}{2\pi^2 R^4 \sigma}, \quad (2)$$

где ρ , c_V , σ — плотность, теплоемкость и проводимость графита соответственно, j — плотность тока, τ_f — время нарастания тока.

Исключая из (1) и (2) радиус проводника, получим следующее условие:

$$I > p_s c^2 \sqrt{\frac{2\tau_f}{\rho c_V T_s \sigma}}. \quad (3)$$

В практических единицах условие (3) имеет вид

$$I[\text{MA}] > (20-40) \sqrt{\tau_f[\mu\text{s}]}.$$

Таким образом, при сжатии графитовых проводников для реализации условий синтеза лонсдейлита требуется генератор мультимегаамперного уровня. Как следует из (3), снизить требования к генератору можно за счет увеличения проводимости, чего можно добиться, поместив графит в металлическую оболочку [3]. В этом случае вместо оценок, подобных (3), необходимо проводить численное моделирование процесса электрического взрыва.

Моделирование процесса взрыва

Моделирование взрыва проводилось в рамках однотемпературного магнитогазодинамического (МГД) приближения с помощью одномерной МГД-программы EXWIRE [7,8]. В случае цилиндрической геометрии МГД-уравнения имеют вид

$$\frac{d\rho}{dt} + \frac{\rho}{r} \frac{\partial rv}{\partial r} = 0, \quad (4)$$

$$\rho \frac{dv}{dt} = -\frac{\partial p}{\partial r} - \frac{1}{c} j_z B_\phi, \quad (5)$$

$$\rho \frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{p}{r} \frac{\partial rv}{\partial r} + \frac{j_z^2}{\sigma} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \kappa \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (6)$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial B_\phi}{\partial t} = \frac{\partial E_z}{\partial r}, \quad j_z = \frac{c}{4\pi r} \frac{\partial (r B_\phi)}{\partial r}, \quad (7)$$

$$j_z = \sigma E_z, \quad (8)$$

$$\varepsilon = f(\rho, T), \quad p = f(\rho, T), \quad (9)$$

где $d/dt = \partial/\partial t + v\partial/\partial r$ — субстанциональная производная, ρ и T — плотность и температура вещества соответственно, v — радиальная компонента скорости, p и ε — давление и внутренняя энергия соответственно, B_ϕ — азимутальная компонента напряженности магнитного поля, E_z — аксиальная компонента напряженности электрического поля, j_z — аксиальная компонента плотности тока, κ и σ — коэффициент теплопроводности и проводимость соответственно.

Система МГД-уравнений (4)–(8) замыкается уравнениями состояния вещества (9). Для меди использовалось полуэмпирическое уравнение состояния [9] с учетом плавления и испарения в широком диапазоне плотностей и температур. Для графита было взято уравнение состояния [10], фазовые переходы углерода в алмаз и жидкую фазу в представленных далее расчетах

не учитывались. Для определения электропроводности использовались таблицы [11], построенные по расчетно-экспериментальной методике [12], в которой проводимость σ рассматривается как некая эмпирическая функция плотности и удельной энергии, вложенной в вещество.

При моделировании использовались экспериментальные осциллограммы тока генератора МИГ. На этих осциллограммах ток через нагрузку возрастает до 2.5 МА за 80 ns, затем за 50 ns спадает до уровня 2 МА. В этот момент времени вследствие пробоя по поверхности проходного изолятора ток „захватывается“ в индуктивности узла нагрузки. Этот эффект называется „crowbar“. Из-за низкого активного сопротивления в этом контуре ток поддерживается на уровне 1.5–2 МА в течение нескольких микросекунд. Моделировался взрыв медных трубочек, наполненных графитом. Внешний диаметр D_p и толщина стенки d_p трубочек варьировались следующим образом. Вариант 1 — $D_p = 4$ mm, $d_p = 0.5$ mm. Вариант 2 — $D_p = 3$ mm, $d_p = 0.4$ mm. Вариант 3 — $D_p = 2$ mm, $d_p = 0.3$ mm.

На рис. 1 приведены результаты моделирования для этих трех вариантов. Во всех случаях фигурировала двухслойная нагрузка — снаружи медные трубочки, внутри графит. На этом рисунке на фазовой диаграмме углерода [10] приведены фазовые траектории взрывающегося вещества (термодинамические параметры углерода на оси системы).

Как видно из рис. 1, во всех вариантах расчета углерод попадает в область фазовой диаграммы, соответствующей алмазной фазе. При этом давление в углероде достигает мегабарных значений, а температура углерода составляет 1–10 кК. Причем при уменьшении диаметра трубочек температура углерода возрастает.

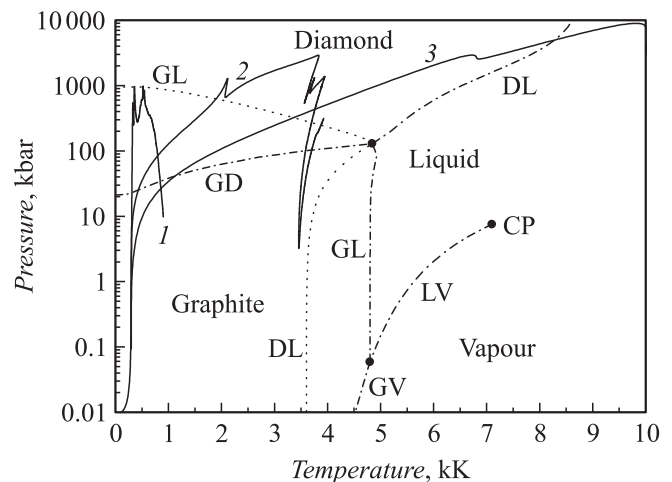


Рис. 1. Фазовые траектории взрывающегося вещества для вариантов 1, 2 и 3 (сплошные линии) на фазовой диаграмме углерода [10]: штрихпунктирные линии — границы фазового равновесия графит–алмаз (GD), алмаз–жидкость (DL), графит–жидкость (GL), графит–пар (GV), жидкость–пар (LV) с критической точкой (CP); пунктирная линия — границы равновесия фаз графит–жидкость (GL) и алмаз–жидкость (DL) в области их метастабильности.

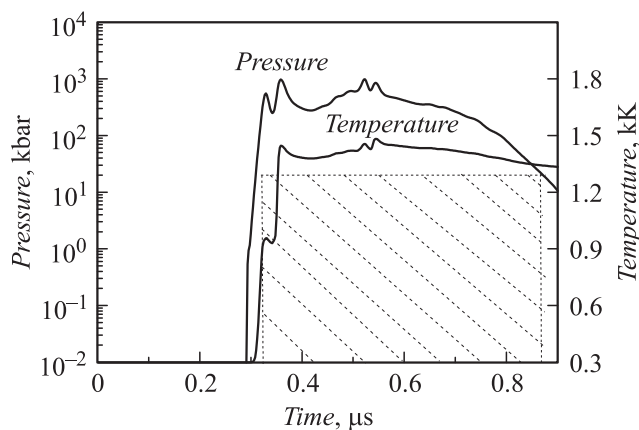


Рис. 2. Временные зависимости давления и температуры для варианта 1. Заштрихованная область указывает продолжительность пребывания углерода в термодинамических условиях равновесия алмазной фазы.

За счет того, что нагрев углерода носит ударный характер, во всех вариантах состояние вещества попадает в область алмазной фазы из области графита, не заходя в область плавления. В свою очередь, при расширении и остывании вещества фазовые траектории существенно отличаются. Если состояния образцов с большими начальными диаметрами переходят из области алмаза в область графита, то образцы с малыми начальными диаметрами претерпевают плавление. В варианте 1 углерод, не нагреваясь до высокой температуры, попадает в область фазовой диаграммы $p_s \sim 300\text{--}700$ kbar, $T_s \sim 1.2$ kK, где возможно образование лонсдейлита.

Для образования алмазоподобных частиц требуется определенное время, поэтому важен не только сам факт попадания фазовой траектории в область алмаза, но и продолжительность реализации состояния углерода в этой области. На рис. 2 для варианта 1, исследованного в экспериментах (о которых речь пойдет далее), приведены временные зависимости давления и температуры (время отсчитывается с момента начала импульса тока $t = 0$). Как видно из этого рисунка, продолжительность пребывания состояния образца в области фазовой диаграммы углерода, в которой возможно образование лонсдейлита, превышает $0.5 \mu\text{s}$.

Экспериментальные исследования на генераторе МИГ

Эксперименты по электрическому взрыву проводников (ЭВП) проводились на установке МИГ [13], электрическая мощность которой достигает 2 TW. Генератор МИГ является многоцелевым импульсным генератором, в котором в зависимости от вида нагрузки могут быть реализованы различные режимы работы [14,15]. На основе генератора МИГ могут быть созданы различные источники электромагнитного излучения: в режиме работы на плазменный лайнер при амплитуде тока до 3 MA может быть реализован источник мягкого рентгеновского

излучения с энергией квантов 0.1–5 keV и с мощностью выше 2 TW, в режиме вакуумного диода могут быть реализованы источники как жесткого рентгеновского излучения (с энергией квантов 20–100 eV), так и гамма-излучения (со средней энергией квантов до 1.2 MeV).

Генератор МИГ построен по следующей схеме: линейный импульсный трансформатор–водяные формирующие линии–нагрузка. В качестве накопителя энергии использовалась конденсаторная батарея с общей запасаемой энергией ~ 400 kJ. Линейный импульсный трансформатор с ударной емкостью 180 nF передает часть запасенной в конденсаторной батарее энергии в первую формирующую линию с электрической длиной 75 ns и волновым сопротивлением 1.3 Ω . После срабатывания одноканального неуправляемого водяного разрядника часть энергии передается во вторую формирующую линию с электрической длиной 26 ns и импедансом 0.65 Ω и после коммутации девятиканального водяного разрядника до 120 kJ энергии с мощностью 1.2–1.4 TW поступает через передающую линию в нагрузку.

Нагрузка представляла собой полую медную трубку длиной 1 см, внутри которой помещался порошок графита. Диаметр медных трубок составлял 4 mm при толщине стенки 0.5 mm. Продукты взрыва осаждались на подложки из различных веществ, которые устанавливались на расстоянии 5–50 см от взрывающейся нагрузки.

Анализ образцов

Продукты взрыва анализировались на дифракционном просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125 [16,17]. В этом микроскопе используется электронная пушка с вольфрамовым острым термоэмиссионным катодом, которая ускоряет электроны до энергии 125 keV, что позволяет получать изображения исследуемых объектов с разрешением 0.7 nm с увеличением от $4 \cdot 10^3$ до $8 \cdot 10^5$.

На микроскопе ЭМ-125 исследовались пять видов образцов (проб), полученных в ходе экспериментов на установке МИГ. Пробы представляли собой пленку, осажденную на пластинку, расположенную на некотором расстоянии X от нагрузки (табл. 1).

Целью электронно-микроскопического анализа являлось выяснения фазового состояния, в которое перешел графит. Анализ показал, что в процессе взрыва весь графит перешел в кубический углерод с различными

Таблица 1. Характеристики исследованных проб: X — расстояние от пластинки до нагрузки

№ пробы	Материал пластинки	X , cm
1	Латунь	42
2	Луженая медь	42
3	Алюминий	42
4	Стекло	37
5	Нержавеющая сталь	7

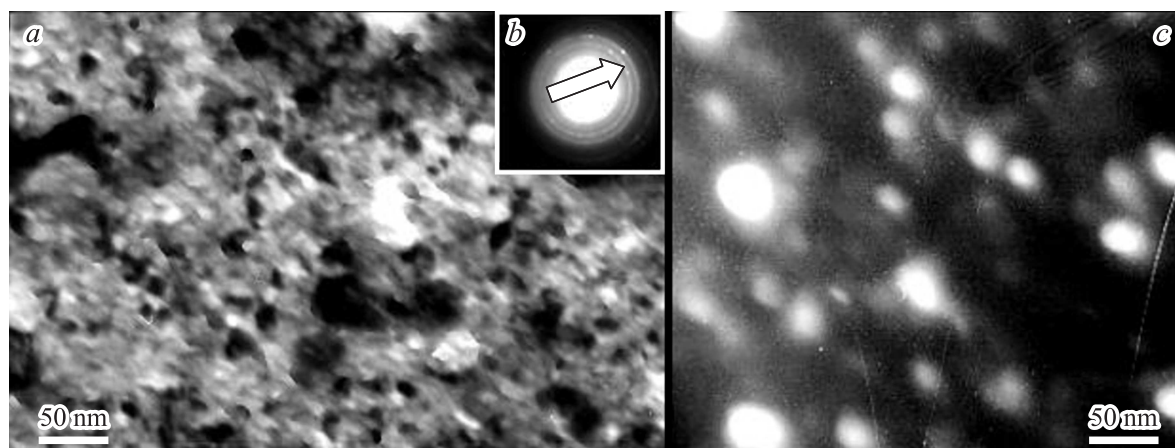


Рис. 3. Проба № 1 — пленка углерода ПК-модификации С1: *a* — светлое поле; *b* — микроэлектронграмма; *c* — темное поле, полученное в рефлексах первого дифракционного кольца (которое указано стрелкой на микроэлектронграмме *b*).

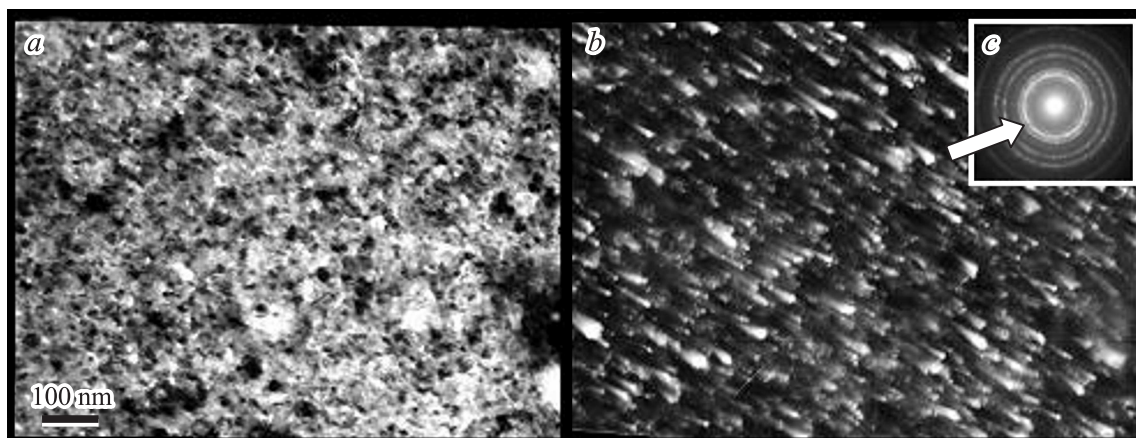


Рис. 4. Проба № 3 — пленка углерода ПК-модификации С1: *a* — светлое поле; *b* — темное поле, полученное в рефлексах первого дифракционного кольца; *c* — микроэлектронграмма, стрелкой указано первое дифракционное кольцо.

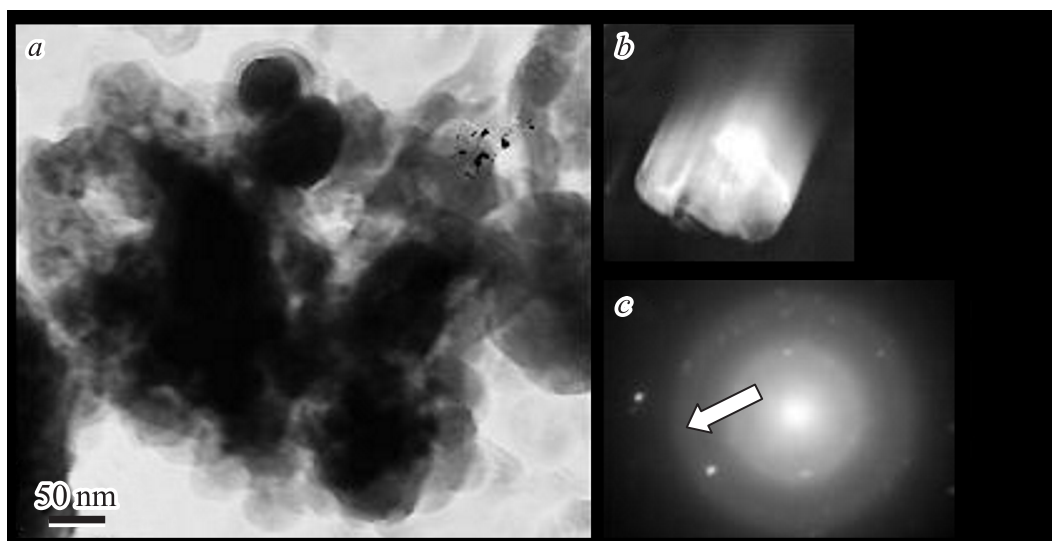


Рис. 5. Проба № 5 — частицы меди (крупные) и углерода С2 (мелкие прозрачные): *a* — светлое поле; *b* — темное поле, которое получено в рефлексах, указанных стрелкой на микроэлектронграмме (*c*).

Таблица 2. Результаты статистического анализа размеров частиц: D — средний размер, σ_m — среднее квадратичное отклонение

№ пробы	C1		C2		Cu	
	D , nm	σ_m , nm	D , nm	σ_m , nm	D , nm	σ_m , nm
1	11.3	4.5	22.1	9.9	110	34
2	9.0	3.8	23.8	7.6	70.3	35.8
3	5.4	1.8	18.5	7.8	61.5	16.5
4	9.5	3.5	20.8	9.2	57.3	10.5
5	7.0	3.5	17.6	6.9	108.7	43.1

формами кристаллических решеток, при этом размер кристаллитов углерода составил 5–25 нм. Электронно-микроскопические изображения частиц порошка, образовавшихся при взрыве, приведены на рис. 3–5.

В исследованных пробах с использованием методов дифракционной электронной микроскопии выявлены следующие три кристаллические модификации углерода и меди.

1. Углерод (C1) с простой кубической (ПК) кристаллической решеткой (пространственная группа $Pm\bar{3}m$, параметр решетки $a = 0.5545$ нм). Средний размер кристаллитов D изменяется в пределах от 5.4 до 11.3 нм для разных проб. Наиболее мелкая фракция углерода C1 выявлена в пробе № 3 ($D = 5.4$ нм), наиболее крупная — в пробе № 1 ($D = 11.3$ нм).

2. Углерод (C2) с гранцентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решеткой (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметр решетки $a = 0.3694$ нм). Средний размер кристаллитов изменяется в пределах от 17.6 до 23.8 нм для разных проб. Наиболее мелкая фракция углерода C2 выявлена в пробе № 5 ($D = 17.6$ нм), наиболее крупная — в пробе № 2 ($D = 23.8$ нм).

3. Медь (Cu) с ГЦК-решеткой (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметр решетки $a = 0.3615$ нм). Средний размер кристаллитов изменяется в пределах от 57.3 до 110.0 нм для разных проб. Наиболее мелкая фракция меди выявлена в пробе № 4 ($D = 57.3$ нм), наиболее крупная — в пробе № 1 ($D = 110.0$ нм).

Для этих модификаций исследовалось распределение частиц по размерам. Полученные значения средних размеров частиц и среднее квадратичное отклонение приведены в табл. 2.

Заключение

Проведены МГД-расчеты, которые показали, что при сжатии наполненных графитом медных трубок диаметром 2–4 нм импульсом тока, типичным для сильноточного генератора МИГ (амплитуда тока 2.5 МА, время нарастания тока 100 нс), возникают условия, необходимые для синтеза алмазоподобных форм углерода. На установке МИГ были проведены эксперименты с целью получения алмазоподобного углерода. Продукты взрыва

анализировались на дифракционном просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125. Анализ показал, что в процессе взрыва весь графит превратился в кубический углерод ПК-структуры (с постоянной решетки $a = 0.5545$ нм) и ГЦК-структуру ($a = 0.3694$ нм). Размер кристаллов углерода составил 5–25 нм.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-08-90435.

Список литературы

- [1] Sedoy V.S., Mesyats G.A., Oreshkin V.I., Valevich V.V., Chemesova L.I. // IEEE Trans. Plasma Sci. 1999. Vol. 27. N 4. P. 845–850.
- [2] Кускова Н.И., Рудь А.Д., Уваров В.М., Иващук Л.И., Перекоп А.Е., Богуславский Л.З., Орешкин В.И. // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30. Вып. 6. С. 883–847.
- [3] Бушман А.В., Воробьев В.С., Рахель А.Д., Фортвов В.Е. // ДАН СССР. 1990. Т. 315. № 5. С. 1124–1126.
- [4] Кускова Н.И. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 17. С. 28–34.
- [5] Oreshkin V.I., Chaikovskiy S.A., Labetskaya N.A., Ivanov Yu.F., Khishchenko K.V., Levashov P.R., Kuskova N.I., Rud A.D. Physics of Extreme States of Matter — 2010 / Ed. by V.E. Fortov et al. Chernogolovka: IPCP RAS, 2010. P. 48–51.
- [6] Pan Z., Sun H., Zhang Y., Chen Ch. // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 055 503.
- [7] Орешкин В.И., Баренгольц С.А., Чайковский С.А. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 5. С. 108–116.
- [8] Oreshkin V.I., Chaikovskiy S.A., Ratakhin N.I., Grinenko A., Krasik Ya.E. // Phys. Plasmas. 2007. Vol. 14. P. 102 703.
- [9] Bushman A.V., Fortov V.E. // Sov. Tech. Rev. B: Therm. Phys. 1987. Vol. 1. P. 219–336.
- [10] Khishchenko K.V., Fortov V.E., Lomonosov I.V., Pavlovskii M.N., Simakov G.V., Zhernokletov M.V. Shock Compression of Condensed Matter — 2001 / Ed. by M.D. Furnish, N.N. Thadhani, Y. Horie. N.Y.: AIP, 2002. P. 759–762.
- [11] Орешкин В.И., Бакут Р.Б., Русских А.Г., Шишлов А.В., Левашов П.Р., Хищенко К.В., Глазырин И.В. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 38–43.
- [12] Бакулин Ю.Д., Куропатенко В.Ф., Лучинский А.В. // ЖТФ. 1976. Т. 20. Вып. 9. С. 1963–1968.
- [13] Лучинский А.В., Ратахин Н.А., Федущак В.Ф., Шенелев А.Н. // Изв. вузов. Физика. 1997. Т. 40. Вып. 12. С. 67–75.
- [14] Chaikovskiy S.A., Oreshkin V.I., Mesyats G.A., Ratakhin N.A., Datsko I.M., Kablambaev B.A. // Phys. Plasmas. 2009. Vol. 16. P. 042 701.
- [15] Петин В.К., Шляхтун С.В., Орешкин В.И., Ратахин Н.А. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 6. С. 103–109.
- [16] Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973. 584 с.
- [17] Sedoi V.S., Ivanov Yu.F. // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. P. 145 710.