



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ЗА КОСМИЧЕСКИ ИЗСЛЕДВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ
СЕКЦИЯ „КОСМИЧЕСКО МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ“

гл. ас. инж. Людмил Георгиев Марков

МЕТОД ЗА СИНТЕЗ НА НАНОРАЗМЕРЕН ДИАМАНТ,
ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ В МАТЕРИАЛИ ЗА КОСМИЧЕСКИ
ЕКСПЕРИМЕНТИ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация
за присъждане на образователна и научна степен
ДОКТОР

София, 2017 г.

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ЗА КОСМИЧЕСКИ ИЗСЛЕДВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ
СЕКЦИЯ „КОСМИЧЕСКО МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ“

гл. ас. инж. Людмил Георгиев Марков

МЕТОД ЗА СИНТЕЗ НА НАНОРАЗМЕРЕН ДИАМАНТ,
ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ В МАТЕРИАЛИ ЗА КОСМИЧЕСКИ
ЕКСПЕРИМЕНТИ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за присъждане на образователна и научна степен

ДОКТОР

Област на висше образование 5. „Технически науки“, професионално направление 5.2. „Електротехника, електроника и автоматика“, научна специалност „Автоматизирани системи за обработка на информация и управление“ (нанотехнологии и материали за приложения в космическите изследвания).

Научен консултант:

проф. д-р Димитър Теодосиев

Научно жури:

проф. д-р инж. Валери Митков

доц. д-р инж. Христо Стоев

доц. д-р инж. Димитър Христанов

проф. д-р инж. Румен Недков

проф. д-р Димитър Теодосиев

Резервни членове:

проф. д-р инж. Гаро Мардиросян

доц. д-р инж. Валентин Манолов

София, 2017 г.

Дисертацията се състои от следните раздели: увод, пет глави, заключение и библиография. Работата е представена на 128 страници, съдържа 32 фигури, 14 таблици, снимков материал и 164 литературни източника. Номерата на фигурите, таблиците, формулите и използваните източници в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

Дисертационният труд е обсъден и предложен за защита на разширен научен семинар на секция „Космическо материалознание“ на ИКИТ - БАН на 11. 05. 2017 г.

Защитата на дисертацията ще се състои на 2017 г. от часа в зала 309 на ИКИТ - БАН (г. София, ул. „Акад. Г. Бончев“, бл. 1), при открито заседание на Научното жури.

Материалите по защитата (дисертацията и рецензиите) са на разположение на интересувашите се в сградата на ИКИТ и на интернет страницата на института: www.space.bas.bg

Докторантът работи в секция „Космическо материалознание“ на ИКИТ при Българска Академия на Науките.

Автор: гл. ас. инж. Людмил Георгиев Марков

Заглавие: „МЕТОД ЗА СИНТЕЗ НА НАНОРАЗМЕРЕН ДИАМАНТ, ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ В МАТЕРИАЛИ ЗА КОСМИЧЕСКИ ЕКСПЕРИМЕНТИ“

1. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Актуалност на проблема

Нанодиамантите (НД) и материалите на тяхна основа разкриват изключителни перспективи за приложението им в науката, техниката и промишлеността. Те притежават уникално съчетание на висока химическа, термична и радиационна устойчивост, най-висока твърдост и износоустойчивост, нисък коефициент на термично разширение, слаба топлемкост, най-висока топлопроводност, прозрачност в широк диапазон на спектъра.

Частиците с размер няколко нанометра (нанофазни материали) се явяват междинно състояние между единичната молекула и макрообектите със стандартни физико - химични свойства. Приложението на наноматериалите се основава на различните им свойства от тези на материала в моно, поликристално и аморфно състояние. Наночастиците се образуват в термодинамични неравновесни процеси, към които се отнасят динамичните въздействия (ударно - вълнови и детонационни).

Сред методите за синтезиране на диаманти особено развитие получават, тези използващи енергията на ВВ. За разлика от другите динамични схеми (ударно - вълново обработване на графит или смес на графит и метали, детонационен синтез от система графит + ВВ), при разглеждания в дисертационната работа метод, като суровина за получаване на диаманта се използва въглерода, намиращ се в молекулния състав на ВВ. Синтезирането на диаманти в детонационната вълна може да се разглежда като оригинален и високопроизводителен метод за получаване на ултрадисперсни материали.

По тази причина като актуални научни проблеми за изучаване се явяват: изследването на термодинамичните условия, в които протича превръщането на ВВ с образуване на наноразмерни диаманти, протичащите при това топлофизични процеси, установяването на механизма на синтез и зависимостите на добива на нанодиамантите от външните условия, разработването на физически модели на процеса, изучаването на свойствата на синтезираните материали и търсенето на нови области за приложение.

Цел и задачи на дисертационния труд

Основна цел на дисертационния труд е разработване и експериментално изследване на детонационен метод за синтез на наноразмерен диамант, за приложение в материали за космически експерименти.

Постигането на тази цел се обезпечават с решаването на следните **задачи**:

- анализ на физическите принципи на получаване на наноматериали с използване на високоенергийни методи.

- създаване на нова схема за получаване на наноразмерни диаманти от свободния въглерод на ВВ.

- теоретично обосноваване и експериментално установяване на факторите, влияещи на процеса на образуване и запазване на нанодиамантите.

- определяне на основните характеристики на синтезирания продукт.

- деагрегация на гроздовидните структури и повишаване на седиментната устойчивост на нанодиамантената суспензия.

Метод на изследване

Използваният в дисертационния труд основен метод за получаване на експерименталните данни е взривният експеримент, а за охарактеризиране на синтезирания НД са приложени рентгено-дифракционно изследване, атомно - абсорбционна спектроскопия, СЕМ изследване, гравиметричен и гранулометричен анализ.

Достоверност на резултатите

Основните резултати са получени чрез усредняване на данните от серии с голям брой опити, с достатъчна повтаряемост и се потвърждават от независими изследвания на други автори.

Всички изследвания са проведени на актуална за момента апаратура, с голяма точност и висока разделителна способност.

Научна новост

Създаден е метод за синтез на наноразмерен диамант директно от свободния въглерод на взривни вещества (ВВ) с отрицателен кислороден баланс в процеса на тяхната детонация.

Създаден е метод за деагрегация на гроздовидните структури НД по нехимичен път.

Практическа приложимост

Детонационно синтезираният НД, в качеството си на нанофазен материал, със своите уникални свойства предлага ефективно решаване на голям брой технически задачи и приложения.

По представеният метод е създадена високоефективна технология за получаване на НД.

Апробация на изследванията

Основните резултати от дисертационната работа са изнесени като пленарни доклади от автора и са оформени в три публикации, в сборници от национални и с международно участие научни форуми.

Структура на дисертационния труд

Настоящият труд се състои от следните раздели: увод, пет глави, заключение и библиография. Работата е представена на 128 страници, съдържа 32 фигури, 14 таблици, снимков материал и 164 литературни източника.

За улеснение при работа с материала след съдържанието са дадени отделни списъци на фигурите, таблиците и най-често използваните съкращения.

В петте глави последователно са разгледани въпросите със състоянието на проблема, теоретичните и експериментални изследвания, охарактеризирането на получения НД и неговото приложение в космическия експеримент „ОБСТАНОВКА“.

В заключителната част са дадени в обобщен вид всички изводи от дисертационната работа както и нейните научни и научно - приложни приноси.

2. ОСНОВНО СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Увод

Съдържа кратко въведение в проблема, обоснована е актуалността на темата и са формулирани целта на изследването и поставените основни задачи за изпълнение.

Глава I. Анализ на състоянието на проблема

Направен е анализ на основните методи за получаване на изкуствени диаманти - статични и динамични, като по-подробно са разгледани различните схеми, при които за постигане на термодинамичните условия за образуване на диамант се използва енергията на взрива. За разлика от статичния метод, в който се използват апарати за високо налягане и то се създава в малък обем [9], динамичния метод позволява да се създаде високо налягане в голям, практически неограничен обем, но не в целия образец,

а в известна тясна зона (фронта на ударната вълна), която преминава последователно по целия обем.

Главно достоинство на динамичния метод е простотата, с която се създават регулируеми високи налягания и относително ниската му цена. Негова особеност е кратковременното натоварване, т.е. импулсния му характер на въздействие. Налягането в обработвания материал се създава или направо от контакта с ударната вълна, или при взаимодействието с ударник, задвижван от продуктите на детонацията или газ под налягане [10, 11].

Важно е диаманта не само да бъде синтезиран, но и да бъде запазен от окисляване и възможна обратна графитизация. Затова е необходимо температурата на получения диамант да бъде бързо понижена до безопасна стойност. Тази задача се решава с помощта на воден басейн, където попадат горещите продукти от синтеза или като за изходен продукт се използва не чист графит, а негова смес с охладител - меден прах [20]. Медта освен голяма топлемкост и топлопроводност притежава още две полезни за синтеза качества: тя е пластична при високи налягания и не образува с въглерода химични съединения (карбиди). В [24] се отбелязва, че диамант може да бъде получен от различни форми на въглерода, в това число и аморфни, размера на частиците на които може да се променя в широки граници. В зависимост от параметрите на натоварването може да се образува както кубична, така и хексагонална модификация.

Основни параметри на фазовия преход се явяват налягането и температурата. При динамичния метод се появява още една важна характеристика - продължителност на въздействието на тези два параметъра. При импулсното натоварване налягането и температурата се намират в тясна взаимовръзка и създаването за синтеза на нужните термодинамични условия се явява сложна задача. Налягането зависи от избраната схема на натоварване и вида на ВВ (насипни смесени и еднородни, лети с различни състави, пресовани). При използване на ударници условията на натоварването се определят от тяхната скорост и свойства на материалите, в частност от тяхната плътност и пористост. С промяна дебелината на ударника е възможно да се влияе на продължителността на налягането, но в ограничени граници.

Една от важните за решаване задачи е създаването на сферични и цилиндрични устройства за запазване на графитовите образци с достатъчно голям обем (по-големи от 100 cm^3), издържащи ударно натоварване по-голямо от 30 GPa. Установено е, че диамант се образува от всички известни марки природен и изкуствен графит, но значително най-качествен диамант се получава не от графит, а от сажди.

Взривният метод за синтез на диамант има следните предимства пред статичния синтез:

- висока производителност, доколкото липсват принципни ограничения за размера на пресованите обеми и количества на взривяваните заряди, с увеличаването на които се увеличава времето за съществуване на високото налягане и като следствие от това се повишава качеството и размера на синтезираните диамантени частици. За едно взривяване могат да бъдат получени 10^4 ст диамант.

- не са необходими консумативни детайли от дефицитни твърди сплави, легирана стомана и метали - катализатори.

- в резултат на това, че синтеза се извършва в силно неравновесни условия се получават уникални, поликристални диамантени прахове с нанокристална структура, като всяка частица има множество малки режещи ръбове, което осигурява най-високо качество при полировка.

- налягането, скоростта на натоварване и температурата при пресоване, както и остатъчните температури могат да се регулират (еднократно или многократно натоварване) чрез мощността на ВВ. Върху процеса може да се влияе и чрез промяна на началната пористост на пресования образец, чрез пресоване на смеси с различна свиваемост и топлопроводност и с прилагане на предварително нагриване или охлаждане.

- прекият преход на въглеграфитови материали в диамант позволява да се получи чист диамант, без примеси от метали - катализатори, намаляващи неговата здравина и термоустойчивост.

Противоречието между необходимостта от висока температура на пресоване на графита и ниската остатъчна температура на диаманта може да бъде преодоляно чрез пресоване на смеси от графит или друг въглеграфитов материал (ВГМ) с пълнител. Този метод за управление на температурата успешно е приложен в разработка [31], като добива на диамант от сажди е достигнал до 75 %. Общ недостатък на всички методи на синтез с охлаждане е необходимостта от диспергиране на ВГМ и диаманта, в резултат на което се синтезират само дисперсни прахове. Освен това, пълнителя намалява масата на пресования ВГМ, а неговото отделяне впоследствие се извършва със скъпоструващи химични методи, което увеличава стойността на диаманта.

Съществуват две принципни схеми на ударно - вълново пресоване (УВП).

1. Контактна схема, при която ВГМ се намира в контакт със заряда, както непосредствено, така и през слой метал. В този случай налягането обикновено не превишава 30 - 40 GPa.

2. Безконтактна схема, при която на ВМГ се въздейства с металически ударник, задвижван от заряда ВВ.

Налягането във ВМГ зависи от скоростта на ударника и може да достигне повече от 100 GPa. И при двете схеми енергията на пресоване може да бъде създавана както от плъзгаща, така и от челна детонационна вълна. При стълкновението на ударните вълни, създавани във ВГМ, образеца може да се пресова от втора ударна вълна до по-високи налягания. Противоположно действащите импулси на ударните вълни се уравновесяват, което облекчава запазването на образците.

Според своята геометрия устройствата за ударно вълново - пресоване естествено се разделят на плоски, осовосиметрични (цилиндрични) и сферични (с централна симетрия). В последните две се използва явлението кумулация, за сметка на създаването във ВГМ на сходящи ударни вълни.

Взривните диаманти, явяващи се поликристални агрегати, се характеризират със значително количество дефекти на повърхността и специфична повърхност от няколко до десетки квадратни метра на грам. По справочни данни пикнометричната плътност на синтетичните диаманти варира от 3,3 до 3,6 g/cm³ [65]. Най-голямо влияние върху плътността на диамантените прахове оказват примесите и добавките [66]. Наличието на примеси в синтетичните диаманти се определя от наличието на тези елементи в изходната смес и в материала на реакционната камера.

Присъствието на едни или други примеси съществено влияе на поведението на диаманта при процесите на спичане, флотация, седиментация, а също така окисляване.

Изводи:

Анализът на разгледаните по-горе методи за синтез на изкуствени диаманти показва:

1. Получаването на синтетични диаманти по статичните методи изисква:
 - сложно и скъпо оборудване за създаване на високи налягания и температури.
 - ограничен обем, в който се извършва самия синтез (съответно ограничен обем на реакционния състав).
 - получените диамантени кристали са с размери до няколко милиметра (не се получават наноразмерни кристали).
 - съдържанието на метални примеси, намалява здравината и термоустойчивостта на диамантите.

2. Основното внимание при разработването на динамичния синтез се насочва към търсенето на нови схеми, състави на реакционни смеси и изучаване свойствата на

кондензирания продукт.

- при използване на метали - катализатори, се усложнява и ускъпява последващото извличане на синтезирания диамант.

- диамантените прахове са с размери от части до няколко микрометра.

- взривните диаманти представляват поликристални частици с много висока плътност на дислокациите (три - четири пъти по-висока, от тази на поликристалите получени при статичен синтез), което ги определя като най-добрия абразив за полиране и съответно повишава интереса към усъвършенстване на методите за тяхното получаване.

3. Особен интерес представлява възможността за синтез на наноразмерни диамантени прахове - НД, чрез динамични методи, с използване на мощни ВВ.

Глава II. Теоретични изследвания

Експериментално е установено, че диапазона на налягането (15 – 20 GPa), в който започва образуването на диамант от въглеродсъдържащи материали, слабо зависи от природата на тези материали (графит, сажди, въглеводороди). Пълно превръщане на графит в диамант се постига при 40 GPa [83, 84]. По отношение на температурата на ударното пресоване, то с нейното увеличаване се намалява началното налягане на превръщането (до 12 GPa) и силно нараства степента на превръщане. Например, при използване на сажди увеличаването на температурата на пресоване от 1600 К до 4200 К води до увеличаване добива на диамант с 30 до 75 %.

Тези данни позволяват да се направи предварителен извод, че достиганите при детонацията на съвременните мощни ВВ налягания (20 - 40 GPa) и температури (3000 - 4000 К) са достатъчни за синтеза на диамант в детонационната вълна от свободния въглерод в молекулите на ВВ.

След първите експерименти в настоящата работа, довели до откриване синтеза на НД при детонацията на ВВ, процесът на явлението се интерпретира по аналогия с фазовия преход графит - диамант в статиката. За основа на това служи равновесната фазова диаграма графит - диамант. Предполага се, че НД се образува в детонационната вълна, където налягането и температурата съответстват на стабилното състояние на диаманта. Очевидно, основната част от диамантената фракция се формира до плоскостта на Charman - Jouguet, където завършват основните химични реакции с енергоотделяне, така че образуването на диаманта може да се разглежда като своеобразна химична реакция.

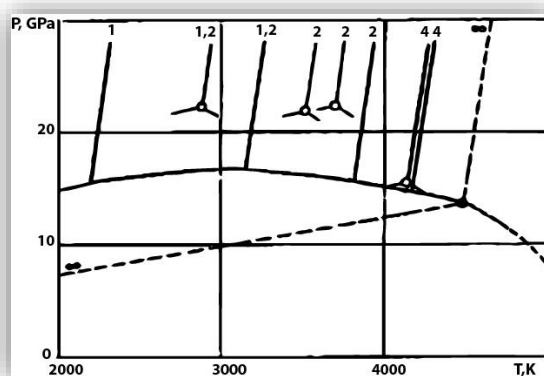
В теоретичната разработка [90] са развити термодинамични представи за

образуването на частици от плътни форми на въглерода. Голямо внимание се придава на малкия размер на частиците и съответно на тяхната голяма повърхностна енергия, поради което линията на фазово равновесие графит - диамант се премества в посока на по-високи налягания (20 - 26 GPa). Известно е, че влиянието на повърхностната енергия на наночастиците променя вида на фазовите диаграми на дисперсните системи, в сравнение с тези на масивните монокристали. Появява се още една променлива - размера на частиците и диаграмата се превръща в тримерна. Променят се границите на течната фаза и равновесието на налягането на полиморфното превръщане. По тази причина използването на известната фазова диаграма на масивния въглерод за анализирание условията на образуване на НД не е напълно коректно.

Фазовата диаграма на нановъглерода не е напълно изучена. В [109, 111] са показани изчислените линии на топене и равновесие на фазовата диаграма на нановъглерода в зависимост от размера на частиците - фиг.10. Нейните особености са:

1. Вместо една тройна точка се появява семейство тройни точки, в зависимост от размера на частиците на нановъглерода, лежащи в интервалите: $P = 13,5 - 16,5$ GPa и $T = 2230 - 4470$ K.

2. Температурата на топене спада бързо при частиците с размер по-малък от 2 nm и по-бавно при частиците по-големи от 3 nm, а при частиците с размер по-голям от 10 nm, тя е практически същата като при масивния диамант. В сравнение с монокристалата температурата на топене на пределно малките частици (1nm) е два пъти по-ниска, а равновесието на налягането два пъти по-високо.



Фиг. 10. Положение на семейство тройни точки и линията на топене на нановъглерода [110, 111].

Със светлите кръгчета е показано положението на тройните точки според [112, 113]. Цифрите - размер на частиците на нановъглерода.

Относно степента на съответствие на равновесната фазова диаграма на въглерода, получена в статични и детонационни условия е необходимо да се има предвид следното: статичната диаграма на състоянието е получена именно за въглерод, когато неговите атоми са заобиколени само от себеподобни. В детонационната вълна всеки атом или група атоми въглерод са заобиколени от различни по структура и свойства атоми и молекули. За синтеза на диамант е възможно да бъде достатъчно и по-ниско налягане от това постигано при мощните състави TNT/RDX, но високите налягания са необходими за разрушаване на изходната молекула на ВВ. Максималните налягане и температура се определят от условията на пълно разлагане на молекулите на ВВ на отделни атоми.

За оценка на налягането и температурата на идеалната детонация в плоскостта на С - J за непорести сплави TNT/RDX по литературни данни са получени следните съотношения [115].

$$P = 19 + 69 (\rho - 1,6), \text{ GPa}; \quad T = 3500 + 38 (P - 19), \text{ K},$$

където: ρ , g/cm^3 - плътност на непорестия състав TNT/RDX; P , GPa - налягане в С - J за смесите TNT/RDX.

Необходимо е да се отбележи, че при реалните заряди от хетерогенни ВВ по ред физически причини С - J параметрите представляват не точка в $P - T$ плоскостта, а площадка размерите на която се увеличават с повишаване степента на неидеалност и порестост на заряда.

Образуването на НД в детонационната вълна представлява верига от последователни процеси със следната ориентировъчна продължителност - t .

а) В ЗХР - разпад на молекулите на ВВ с образуване на активни макромолекули - $t = 1 \text{ ns}$ и впоследствие на първични тримерни кластери ($d < 2 \text{ nm}$) - $t = 10 \text{ ns}$;

б) В ЗХР и в областта на течния нановъглерод - коагулация на нанокластерите с образуване на наночапки ($d > 2 \text{ nm}$) - $t = 10^2 - 10^3 \text{ ns}$;

в) На изоентропата на ПД - под линията на тройните точки кристализация на наночапки в областта на диаманта с образуване на НД, при условията на достатъчно време за тяхното охлаждане от ПД или аморфизация на наночапките и кластерите с образуване на сажди - $t > 10^3 \text{ ns}$.

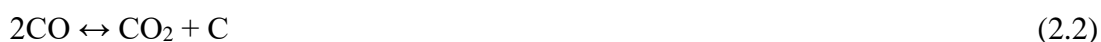
Следователно, върху синтеза на НД решаващо влияние оказват следните три параметъра: разположението върху фазовата диаграма на нановъглерода на С - J параметрите на ВВ спрямо линията на тройните точки, минималния размер на наночапките (2 nm), способни да кристализират и времето на съществуване в ПД на условия за синтез на НД.

Както беше споменато, синтезът на НД се осъществява чрез директното превръщане на отделящия се въглерод в процеса на взрива на ВВ с отрицателен кислороден баланс. Знаейки химическия състав на ВВ и чрез прилагане на общите закони на термодинамиката, може с известно приближение да бъдат изчислени качественият и количественият състав на продуктите от взрива.

В състава на ВВ, представляващ в болшинството от случаите органични вещества или смеси на органични вещества с окислителни, се съдържат обикновено въглерод, водород, кислород и азот. Състава на ПД на ВВ в значителна степен се определя от техния кислороден баланс (КБ), който представлява излишекът или недостигът на кислород във ВВ, в сравнение с количеството на необходимия кислород за пълното окисляване на съдържащите се в него въглерод, водород и други окисляващи се елементи до техните висши окиси.

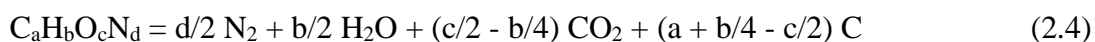
Следва да бъде отбелязано, че експериментално определения състав на ПД в повечето случаи, особено за ВВ с отрицателен КБ, не съвпада с изчисления състав, определен дори по точни термодинамични методи. Това се обяснява с обстоятелството, че той до голяма степен зависи от условията на взривяване, определящи пълнотата на химическото превръщане при взрива. Като най-интересни от гледна точка на синтеза на НД, за теоретичните изчисления на състава на продуктите от взрива, се явяват ВВ в продуктите от взрива, на които се отделя въглерод във вид на твърд остатък, т.е. при които не се осигурява пълно окисляване на въглерода, намиращ се в състава на ВВ.

Образуването на твърд въглерод в ПД се определя от протичането на следните две реакции:



Максимално отделяне на въглерод в ПД протича, когато кислорода в молекулата на ВВ окислява целия водород до вода, а останалият кислород се изразходва за окисляване на въглерода до CO_2 . При това състава на ПД в точката на С - J съответства на максимално възможната стойност на топлината на взрива, налягането и температурата (идеална детонация). Реално обаче, окислението на въглерода протича с образуване и на CO и CO_2 .

Според класическото разбиране, при пълно окисляване по схемата $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ реакцията протича по уравнението:



В процеса на разширяване на ПД налягането спада и равновесието в реакция (2.2) се придвижва наляво, намалявайки количеството на свободния въглерод. В резултат на това, отделящия се при взрива въглерод представлява само част от максимално възможния.

Реакцията (2.2) винаги се премества наляво с повишаване на температурата и надясно с повишаване на налягането. Следователно, количеството на свободния въглерод в ПД зависи не само от кислородния баланс, но също така нараства с увеличаване плътността на заряда и с намаляване скоростта на разширяване на ПД.

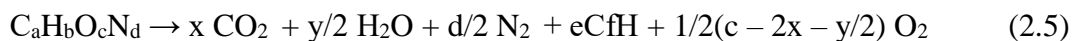
През последните години, вследствие на значителното нарастване на обема на взривните работи, както и с въвеждането на нови прости промишлени взривни смеси се повишава значително интересът към отделящите се газо - прахови емисии. Тези изследвания са съпътствувани и с бързо развиващите се нови критерии за методите за изследване, обхващащи преди всичко въпросът за доближаване на лабораторно - полигонните изпитания до реалните условия при използване на промишлените взривни вещества в практиката.

Резултатите от проведените нови изследвания, по нова методика, за образуващите се газови емисии при взривната химична реакция са твърде различни от досегашните класически разбирания [164]. В газовите емисии при взривната химична реакция, при всички видове от изследваните експлозиви, се появява голяма група сумарни въглеводороди C_xH_y . При екстремните условия на взривната химична реакция, голямо налягане от 20 МРа и висока температура до 4500° С, вследствие на някои екзотермични процеси част от въглерода и водорода не изгарят до CO_2 и H_2O , а се свързват помежду си. В този случай фактическият КБ се променя в положителна посока с около 7 до 9 - 10 %.

Тези резултати недвусмислено потвърждават, че отделящите се сумарни въглеводороди са значителни, съпоставими са с другите сухи газообразни емисии, отделящи се при взривното химично превръщане и не могат да се пренебрегват, както се считаше досега.

Наличието на значителни количества сумарни въглеводороди C_xH_y се потвърждава и от извършените промишлени изследвания за определяне качествения състав на взривните газови емисии .

Изхождайки от всички тези резултати, взривната химична реакция има друг характер, различен от досегашните разбирания и може да се представи по следния нов израз:



където: $a = x + e$; $b = y + f$

Това ново виждане за протичането на взривната химична реакция, разглеждано от гледна точка на синтеза на НД, предполага едно значително намаление на отделящия се кондензиран въглерод.

В зависимост от плътността на заряда, въглерода по време на окисляването се разпределя между CO и CO₂, като по съотношението CO₂/CO може да се съди за количеството на свободния въглерод [118]. Това съотношение в ПД характеризира намаляването на реално отделящия се въглерод спрямо максимално възможното.

Друг параметър, влияещ на количеството отделен въглерод е степента на неидеалност на детонацията, която зависи от начина на инициране на заряда, неговите размери и конфигурация. При преминаване от по-слабо към по-мощно инициране реакцията (2.2) се измества надясно, в посока увеличаване на свободния въглерод (табл. 4) [119].

Табл. 4. Влияние на инициращия импулс върху състава на ПД на TNT ($\rho = 1,52 \text{ g/cm}^3$).

Условия на взрива	Състав на ПД, gmol/kg				
	C	CO ₂	CO	H ₂ O	H ₂
Слаб импулс	6,6	1,78	18,63	4,25	5,34
Силен импулс	15	5,30	8,79	7,05	1,69

Обемите от заряда съседни на свободната повърхност (с дебелина равна на критичния диаметър) също детонират неидеално, т.е. с по-малки стойности на P, T и свободен въглерод. В тези обеми реакцията на взривното разлагане на ВВ не протича докрай, преустановена от бързото разтоварване. По тази причина отделянето на въглерода би трябвало да зависи и от формата на заряда (съотношението между обема на заряда и неговата свободна повърхност) и от мястото на инициране.

Данните от експериментите извършени в настоящата работа потвърждават тези изводи (гл. III). При еднакви условия на взривяване, количеството на синтезирания НД в кондензирания продукт от взрива е значително по-голямо при удължените цилиндрични заряди ($l/d = 5$), отколкото при късите цилиндри ($l/d < 3$).

Експерименталното определяне състава на студените ПД не дава информация за състава на ПД в точката на Jouguet, тъй като в процеса на разширяване, състава на ПД

се променя. Поради това и изчисленията и експериментите дават само приблизителни резултати. За детониращи газове е допустимо да се прилага уравнението на състоянието на идеалния газ, а при повишени начални плътности - калибровъчно уравнение на състоянието. За обосноваване на химическото равновесие в плоскостта на С - J, при кондензираните ВВ липсва необходимото достоверно уравнение на състоянието на ПД. Традиционно използваните емпирични уравнения на състоянието се основават предимно на качествени съображения. Влизащите в уравнението параметри се определят чрез интерпретиране на опитните данни, в т.ч. и параметрите на детонацията. По тази причина е трудно да се обоснове химическо равновесие или отсъствие на такова в ПД на кондензираните ВВ.

Експериментално е установено, че фазовия състав на кондензирания въглерод (КВ) в плоскостта на С - J не съответства напълно на фазовата диаграма на въглерода. Това означава отсъствие в чист вид на химическо равновесие в ПД на кондензираните ВВ, но остава в сила химическото равновесие в газовата фаза и нейното равновесие с КВ.

Обикновено ВВ представлява нитросъединение, което съдържа във всяка молекула и "гориво" (въглерод, водород) и кислород. Като правило, изходната формула на ВВ има вида $C_aH_bO_cN_d$. Съответно, в състава на ПД могат да се съдържат CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 , CH_4 , CO , NH_3 , N_2O , NO , HCN , C , C_xH_y (табл. 5) [140 - 142].

Табл. 5. Изчислен състав на ПД на някои въглеродсъдържащи ВВ в плоскостта на С - J (основни компоненти).

ВВ	ρ_0 , g/cm ³	H ₂ O	N ₂	CO ₂	CO	NH ₃	КВ M _{КВ} /M _{ВВ} , %
		mol/mol ВВ					
1	2	3	4	5	6	7	8
TNT	1,64	2,04	1,46	1,60	0,12	0,08	26,2
	1,59	2,04	1,46	1,60	0,16	0,08	26,1
	1,44	2,03	1,45	1,57	0,33	0,09	25,5
	1,0	1,76	1,43	1,23	1,54	0,10	21,0
RDX	1,8	2,24	2,94	1,28	0,01	0,10	6,1
	1,6	2,30	2,93	1,35	0,07	0,13	6,0
	1,0	2,01	2,86	1,12	1,32	0,20	1,0

Детонацията на реални заряди ВВ се характеризира с някои ефективни стойности на налягането и температурата в плоскостта на С - J, интегрирани по обема на заряд с определена геометрия и начин на инициране. На практика неидеалната детонация е по-скоро правило отколкото изключение.

При изчисляването на параметрите на детонацията на кондензираните ВВ, по принцип трудностите възникват главно при избора на УС на ПД и при определяне на скоростта на звука за реалните газове при високо налягане.

При прогнозиране свойствата на нови взривни химични съединения или взривни смеси, в инженерната практика често се използват приближени методи за изчисляване или се правят експериментални измервания с достатъчна точност на параметрите на детонацията. Приближените методи се основават или на полуемпирични УС на ПД, или на корелационни зависимости на параметрите на детонацията от някои известни свойства на ВВ (химически състав и др.), или на експериментално определяне на един или няколко параметра с изчисляване на останалите.

От данните на експериментално определената скорост на движение на ПД в различните участъци на детонационната вълна може да се намери продължителността на химичната реакция и дължината на зоната на химичното превръщане на ВВ във вълната.

От казаното по-горе се вижда, че един от най-важните параметри на ВВ се явява неговата скорост на детонация. Анализването на зависимостта на скоростта на детонация от условията на взрива и свойствата на ВВ позволява да се направят важни изводи за механизма на детонацията. Точните значения на скоростта на детонация, които сравнително лесно се получават опитно, се използват за изчисляването на другите параметри на взривното превръщане и служат за характеризиране на взривното въздействие на ВВ при практическото му приложение.

Методите за изчисляване параметрите на детонацията на ВВ с $\rho_0 > 1 \text{ g/cm}^3$ са разгледани в [127, 138].

Най-често се използва и като най-надеждно, уравнение на състоянието ВКW, което е приложимо за кондензирани ВВ с различен състав по формулата $C_aH_bN_cO_d$, в широк диапазон на плътностите и при предположение за стационарност и химическо равновесие на детонационните процеси.

Данни за стойностите на P, D и T в точката на Jouguet на редица индивидуални ВВ и взривни състави са показани в табл. 6 [140 - 142].

От всички параметри на детонацията най-неточно се явява изчисляването на температурата. Опитно се измерва яркостната температура на ПД. Тези резултати се

отнасят за температурата на абсолютно черното тяло с еквивалентна фотояркост, но това не е напълно коректно когато в ПД има много кислород.

Табл. 6. Изчислени и експериментално получени стойности на детонационните параметри на някои въглеродсъдържащи ВВ.

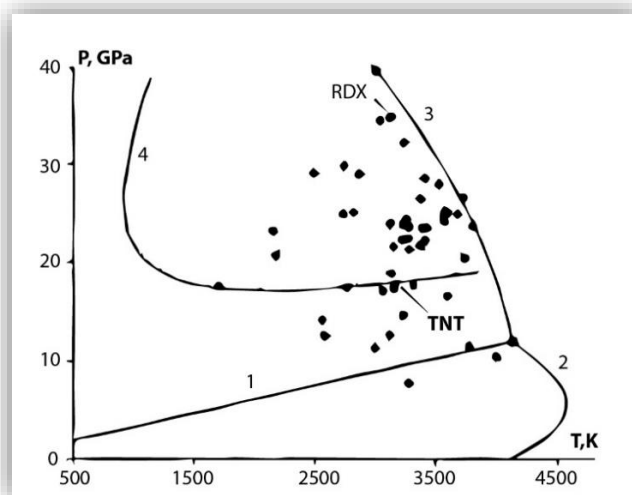
ВВ	ρ_0 , g/cm ³	D, km/s		P, kbar		T, K	
		изч.	опит	изч.	опит	изч.	опит
1	2	3	4	5	6	7	8
TNT	1,64	6,94	6,93	189	210	3140	
	1,59	6,75	6,85	177	175	3170	3140
	1,45	6,26	6,58	145	172	3240	3030
	1,0	5,06	5,08	76	76	3280	
RDX	1,8	8,81	8,77	349	361	3140	3520
	1,6	8,03	8,13	265	260	3380	
	1.0	6,19	5,98	114		3770	

За осъществяване синтез на НД от въглерода на ВВ, в детонационната вълна е необходимо да бъдат достигнати налягане и температури, съответстващи на областта на термодинамична стабилност на диаманта. Термодинамичния критерий се явява необходимо условие за образуването на диамант.

Термодинамичните условия в детонационната вълна на мощните ВВ (табл. 5 и табл. 6) като правило са благоприятни за синтезиране на диамант, което е показано на фиг. 13.

Болшинството от тях имат отрицателен кислороден баланс и съответно в изчисления състав на ПД присъства свободен въглерод.

Налага се извода, че особеностите при синтеза на НД биха били свързани с характера на протичане на химическото превръщане на ВВ, а също така и с външни по отношение на заряда фактори.



Фиг.13. Изчислено състояние на ПД на индивидуални ВВ в плоскостта на С - J.

о - изчислени стойности, 1 - линия на равновесието графит - диамант, 2 - линия на топенето на графита, 3 - линия на топенето на диаманта, 4 - линия на хистерезиса при взривно - инициирано превръщане на въглерода в диамант (1, 2, 3 - [143]; 4 - [144]).

За изчисляване времето на реакцията и ширината на ЗХР се приема, че реакцията завършва в плоскостта на С - J, въпреки че отделянето на енергия за сметка на коагулацията на въглерода може да продължи. Два параметъра определят времето на реакцията и ширината на ЗХР: степента и характера на хетерогенността (разпределението на порите, типа на свързване) и налягането на УВ, нарастването на което намалява влиянието на хетерогенността.

Налягането в УВ корелира с налягането в точката на Jouguet, поради което ЗХР зависи от налягането в тази точка. Увеличаването на налягането в точката на Jouguet с 10 GPa (независимо от начина) намалява двойно ширината на ЗХР.

Ширината на ЗХР нараства с разпространяването на детонацията, т.е. с увеличаването на диаметъра и дължината на заряда. В съвкупност с влиянието на плътността, типа и степента на дисперсност, микротурболентността точността на различните методики и критериите използвани от различните изследователи на ЗХР [119, 126, 145, 147, 148], са получени значително количество експериментални данни определящи времето на реакцията и ширината на ЗХР, показани в табл. 8.

При фиксиране профила на масовата скорост или налягането в детонационната вълна не винаги е възможно ясно да се отдели точката на пречупване, отговаряща на плоскостта на С - J, а експерименталните стойности на параметрите на детонацията в редица случаи се оказват по-ниски от изчислените. Това показва, че не цялата

потенциална топлина се реализира в детонационната вълна, а част от веществото реагира зад плоскостта на С - J, т.е. във вече разширяващите се продукти от взрива.

Табл. 8. Параметри на ЗХР на ВВ.

ВВ	ρ , g/cm ³	ρ_1 , g/cm ³	t, μs	x, mm
лят TNT	1,62	2,11	0,26	1,27
TNT	1,59	2,08	0,20	0,97
	1,45	1,89	0,20	1,00
	1,36	1,77	0,32	1,35
	1,00	1,36	0,47	1,58
	0,80	1,09	0,85	2,53
RDX	1,72	2,29	< 0,1	< 0,7
	1,60	2,12	< 0,2	< 1,0
	1,46	1,92	< 0,2	< 1,0
	1,29	1,74	0,24	1,12
	1,10	1,54	0,33	1,29
	0,95	1,35	0,40	1,42
	0,70	1,02	0,65	1,83
	0,56	0,85	0,70	1,57

В детонационната вълна на смесените ВВ е възможна цяла гама от ситуации. В зависимост от кинетичните характеристики на компонентите, тяхното количествено съотношение в сместа, размера на частиците, порестостта на заряда, диаметъра на заряда и редица други фактори е възможно химичните и физични процеси в детонационната вълна да протекат по различни начини.

Изводи:

НД се явява фаза на високото налягане. При детонацията на ВВ най-благоприятни условия за неговото синтезиране се реализират в детонационната вълна. По принцип нарастването на диамантените частици е възможно и във вълната на Taylor (вълната на разреждане), доколкото там съществуват благоприятни термодинамични условия.

За получаването на максимално количество НД е необходимо:

- да се реализират максимално два позитивни процеса - коагулация на кластерите в областта на течния нановъглерод до размери по-големи от 2 nm и последваща кристализация в областта на диаманта;
- максимално да бъдат подтиснати три негативни процеса - аморфизация

на нанокапките, графитизация и окисляване на получените НД.

Протичането на целия процес на детонационен синтез на НД от свободния въглерод на ВВ се осъществява при изпълнение на следните необходими условия:

1. Взривяване на заряди от ВВ със силно отрицателен КБ, при които излишният въглерод се отделя във вид на твърд остатък.

2. Термодинамичните параметри на детонацията (Р и Т), на използваните ВВ е необходимо да обезпечават термодинамичните условия за осъществяване на фазовия преход на графита в диамант в съответствие с равновесната диаграма на състоянието на въглерода.

3. Съхраняване на синтезирания НД и намаляване на загубите в постдетонационните процеси, протичащи в ПД при тяхното разширяване.

4. Извършеният комплексен анализ на детонационния процес, на термодинамичните параметри на множество индивидуални и смесени ВВ, както и на състава на крайните газообразни и кондензирани продукти при тяхната детонация показват, че голям брой ВВ отговарят на условията за детонационно синтезиране на НД.

Обобщените данни позволяват да бъде оценена перспективността на широк клас въглеродсъдържащи ВВ, за тяхното евентуално използване за синтез на НД.

Глава III. Експериментални изследвания

Теоретичният анализ на целия комплекс от условия за детонационен синтез на НД от свободния въглерод на ВВ с отрицателен КБ недвусмислено показва, че неговото практическо реализиране е напълно постижимо.

За доказване правилността на теоретичните изводи са извършени серия експерименти, базирани на контролиран взрив в ограничено пространство [149] .

Взривните експерименти са проведени основно в два етапа:

- предварителни - при които са уточнени някои параметри и условия като: необходимостта от използване на смесени състави от TNT/RDX, използване на масивна водна обвивка и определяне оптималната форма на зарядите.

- детайлни - за определяне на максималния възможен добив на НД от избраните ВВ са изготвени взривни смеси с променливо съотношение на компонентите, със стъпка от 10 %.

Проведените първоначални изследвания показват, че един от най-важните проблеми за решаване е подборът на ВВ, при спазването на следните основни принципи:

1. За образуването на НД в резултат на детонационното превръщане във ВВ е необходимо да има свободен въглерод.

2. Налягането в детонационната вълна трябва да обезпечава необходимите термодинамични условия за осъществяване на фазовия преход на графита в диамант, в съответствие с равновесната диаграма на състоянието на въглерода.

На горните условия в най-голяма степен отговарят такива ВВ като тротил и хексоген. Освен това те са много разпространени, и на зарядите приготвени от тях може да бъде придадена различна форма чрез пресоване или отливане.

Синтеза на НД от свободния въглерод на ВВ е необходимо да се осъществява във взривни камери (ВК). С тяхното използване се постига напълно контролиран взрив. От една страна околното пространство се предпазва от разлитащите се опасни осколки, а от друга страна всички продукти от взрива се запазват и могат да бъдат извлечени за последваща обработка.

Изчисляването на ВК протича на два етапа. На първия етап се определят газодинамичните натоварвания върху стените на камерата (вътрешното налягане), а на втория етап се правят якостните изчисления на конструкцията на камерата под въздействието на натоварванията, получени на първия етап. Обикновено в разчетите се задава мигновено инициране на заряда по целия му обем, доколкото натоварванията на камерата не зависят от начина на инициране на заряда.

Предвиденото количество ВВ за еднократно взривяване е 168 g TNT/RDX. От съображение за сигурност изчисленията са направени за 200 g ВВ тен. С това се постига коефициент на сигурност 1,24.



фиг. 14. Общ вид на ВК за синтез на НД.

На базата на направените изчисления, за нуждите на взривните експерименти за синтез на НД, е конструирана ВК с обем ~ 600 l, общия вид, на която е показана на фиг.14.

Вътрешния диаметър на ВК е съобразен и с циркулацията на УВ. Тази циркулация до голяма степен определя температурата на ПД, което е изключително важно за съхраняването на синтезирания в камерата НД.

Първоначално са извършени пет взривявания на заряди от пресован TNT, в изцяло въздушна среда. Рентгеноструктурният анализ на получения кондензиран продукт показва наличието само на аморфен въглерод без следи от диамантена фаза.

За повишаване на термодинамичните параметри на зарядите, са подготвени смеси от TNT/RDX, както и заряди само от RDX. Те също са взривени във въздушна среда. И при тях рентгеноструктурния анализ не показва наличие на диамант в КП.

Фактът, че в кондензирания продукт не се открива диамантена фаза а само графит, въпреки високите термодинамични параметри, води до извода, че охлаждането на ПД при тяхното адиабатно разширяване в изцяло въздушна среда е недостатъчно.

На следващия етап от предварителните експерименти са подготвени заряди, при които същите ВВ са поставени в контейнери с вода. Резултатите от рентгеноструктурния анализ, показват няколко интересни факта.

В КП от всички заряди е открита диамантена фаза, което доказва необходимостта от допълнително охлаждане с вода.

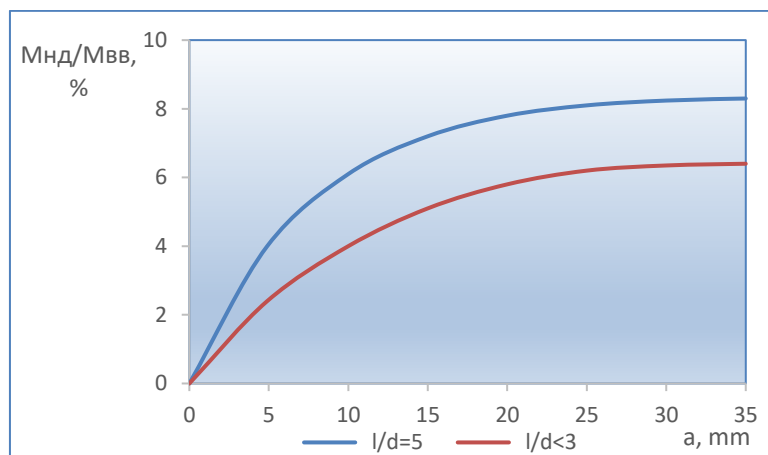
Очевидно е, че обема на тази вода е необходимо да бъде достатъчен и за неговото определяне са извършени серия от взривявания.

Най-малко е количеството на НД в КП при зарядите от чист TNT и RDX, въпреки че при първите количеството на отделящия се свободен въглерод по време на детонацията е най-голямо (TNT е със силно отрицателен кислороден баланс), а при вторите термодинамичните параметри в детонационната вълна са най-високи от трите вида използвани заряди.

За уточняване на оптималната форма са извършени взривявания на заряди от TNT/RDX с форма на удължен цилиндър ($l/d = 5$) и къс цилиндър ($l/d < 3$), резултатите от които са показани на фиг. 16.

Получените данни потвърждават направените изводи в гл. III, като дават определено предимство на удължените цилиндрични заряди, с $\sim 20 - 25 \%$.

За провеждане на следващите взривни експерименти са определени зарядите с удължена цилиндрична форма ($l/d = 5$).

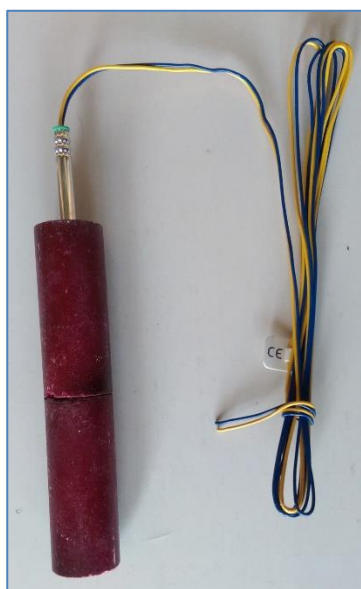


Фиг. 16. Зависимост на количеството синтезиран НД от формата на заряда и количеството вода (а) в контейнера.

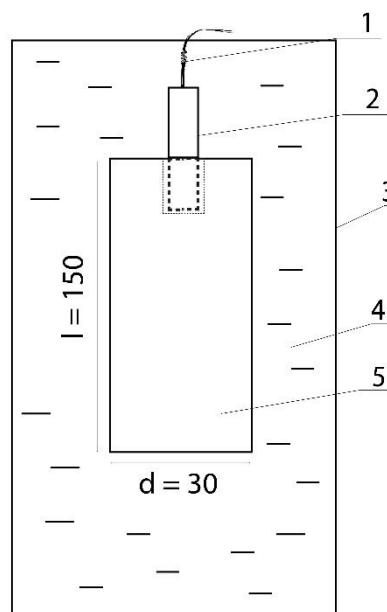
Съгласно получените резултати от предварителните взривни експерименти са изработени взривни заряди от пресовани смеси на TNT/RDX, с тегло 168 g и форма на удължен цилиндър. За ефективно охлаждане на ПД, зарядите са поставени в полиетиленови контейнери с вода, с общ обем ~ 2 l

Иницирирането на детонацията се осъществява чрез електродетонатори серия „0“, за минимизиране на допълнителното замърсяване на пробите. Общият вид и конструкцията на зарядите са показани на фиг. 17 и 18.

За определяне съотношението между TNT и RDX, при което се получава максимално количество синтезиран НД, са взривени 11 серии от по 10 бр. заряди на различни смеси TNT/RDX със стъпка между сериите от 10 %.



Фиг. 17. Общ вид на заряда.



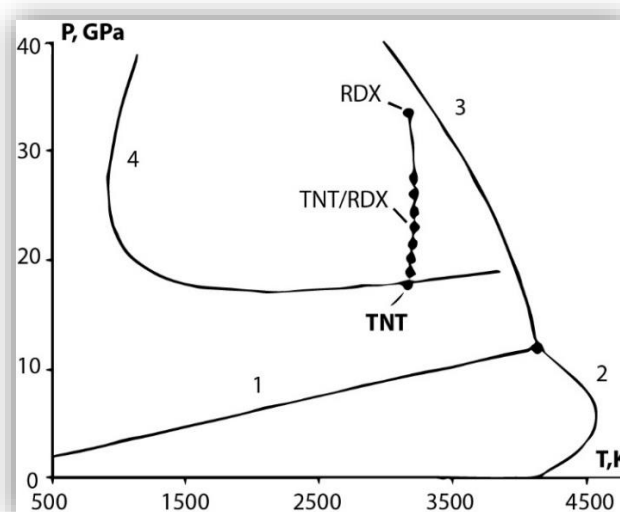
Фиг. 18. Конструкция на заряда.

1 - ел. Проводници, 2 - ЕД, 3 - полиетиленов контейнер;
4 - H₂O ~ 2 l, 5 - ВВ.

Изчислените и опитни термодинамични параметри (P и T), за различните съотношения в смесите TNT/RDX и тяхното разположение върху диаграмата на състоянието на въглерода са показани в табл. 9 и фиг. 19, а изчисления състав на ПД в плоскостта на C - J в табл. 10.

Табл. 9. Изчислени и експериментални термодинамични параметри на зарядите от TNT/RDX.

ВВ	ρ , g/cm ³	D, km/s		P, kbar		T, K	
		изч.	опит	изч.	опит	изч.	опит
1	2	3	4	5	6	7	8
TNT/RDX 90/10	1,606	6,94		189		3190	
TNT/RDX 80/20	1,621	7,14		201		3200	
TNT/RDX 70/30	1,637	7,33		214		3210	
TNT/RDX 60/40	1,654	7,52		229		3220	
TNT/RDX 50/50	1,67	7,71	7,65	243	248	3220	3460
TNT/RDX 40/60	1,688	7,91	8,00	259	266	3220	
TNT/RDX 30/70	1,704	8,09		275		3220	



Фиг. 19. Изчислено състояние на ПД в смесите TNT/RDX в плоскостта на C - J.

**Табл. 10. Изчислен състав на ПД на зарядите TNT/RDX
в плоскостта на С - J.**

ВВ	ρ_0 , g/cm ³	H ₂ O	N ₂	CO ₂	CO	NH ₃	КВ M _{КВ} /M _{ВВ} , %
		mol/mol ВВ					
1	2	3	4	5	6	7	8
TNT/RDX 90/10	1,606	0,91	0,71	0,70	0,06	0,04	24,1
TNT/RDX 80/20	1,621	0,93	0,78	0,69	0,05	0,04	22,1
TNT/RDX 70/30	1,637	0,94	0,85	0,68	0,04	0,04	20,2
TNT/RDX 60/40	1,654	0,95	0,91	0,67	0,04	0,04	18,2
TNT/RDX 50/50	1,670	0,97	0,98	0,65	0,03	0,04	16,2
TNT/RDX 40/60	1,688	0,98	1,05	0,64	0,02	0,05	14,2
TNT/RDX 30/70	1,704	0,99	1,12	0,63	0,02	0,05	12,2

Експерименталните изследвания преминават през следните етапи: приготвяне на зарядите; зареждане на ВК и взривяване; първоначално механично пречистване на КП; химическо пречистване на КП; промиване; деагрегиране на получените гроздовидни структури НД; химични и физични анализи на крайния продукт НД.

Снаредените с ЕД взривни заряди се поставят в полиетиленови контейнери с ~ 2 l вода и се окачват в централната част на ВК. След взривяването им се изчаква няколко минути за да се утаи напълно КП и да се проветри камерата от газообразните продукти на детонацията. След пълно измиване на стените на камерата, продуктът от взрива се източва през кран, намиращ се на дъното на ВК.

Първоначално се извършва механично пречистване с помощта на мощен магнит и сита № 1.0 и № 0,3, за премахване на по-едрите елементи, като остатъци от полиетиленовия контейнер, ел. проводници, метални частички от ЕД и от стените на ВК. Така пречистения КП се подлага на двуетапна химична обработка.

Извличането на НД от продуктите на детонацията, се основава на принципа на избирателното окисляване на недиаментения въглерод до газообразни оксиди и киселинното разтваряне на металните примеси. Пречистването на суспензията от непреобразувалия се в диамант въглерод, полиетилена и др. замърсявания се извършва със смес от калиев дихромат (Cr₂K₂O₇) и сярна киселина (H₂SO₄), при първоначално

загряване до кипене и непрекъснато разбъркване. При това диаманта, като по-устойчив от графита към въздействието на агресивни среди, се запазва.

За пълното доочистване, суспензията се обработва със солна киселина (HCl) и се оставя да се утаи. След около 30 min на дъното на реакционния съд се образува утайка с характерен светлосив цвят, която неколккратно се промива с вода до постигане на рН 5 - 6.

Тази утайка, изсушена и смляна в планетарна мелница, представлява синтезирания и пречистен НД, с чистота 99,71 %, пикнометрична плътност - 3,16 g/cm³ и специфична повърхност > 350 m²/g.

В табл.11 са показани резултатите от извършените взривни експерименти, а на фиг.21, 22 и 23 са представени в графичен вид. Данните представляват усреднени стойности на отделните серии взривявания.

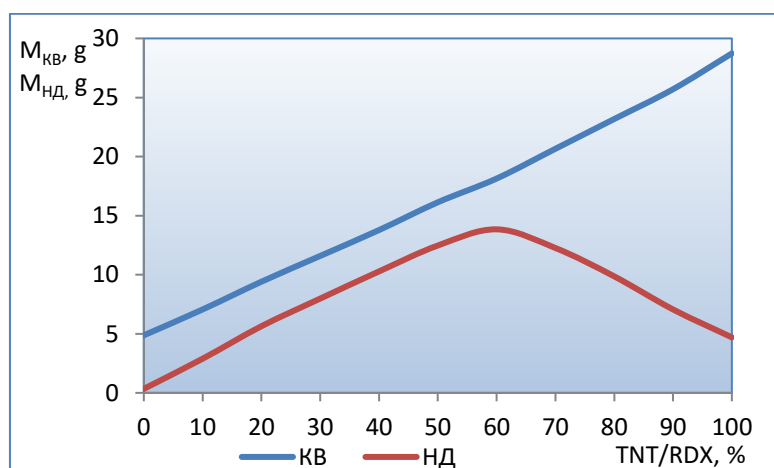
Табл. 11. Резултати от взривните експерименти по синтез на НД.

TNT/RDX, %	M _{ВВ} , g	M _{КВ} , g	M _{НД} , g	M _{КВ} /M _{ВВ} , % изч.	M _{КВ} /M _{ВВ} , % експ.	M _{НД} /M _{КВ} , %	M _{НД} /M _{ВВ} , %
1	2	3	4	5	6	7	8
TNT	168,00	28,73	4,70	26,20	17,10	16,36	2,52
90/10	168,00	25,70	7,06	24,10	15,30	27,47	4,20
80/20	168,00	23,18	9,86	22,10	13,80	42,54	5,87
70/30	168,00	20,66	12,26	20,20	12,30	59,34	7,30
60/40	168,00	18,14	13,84	18,20	10,80	76,29	8,24
50/50	168,00	16,13	12,47	16,20	9,60	78,98	7,42
40/60	168,00	13,78	10,28	14,20	8,20	74,60	6,12
30/70	168,00	11,59	7,98	12,20	6,90	68,85	4,75
20/80	168,00	9,41	5,64	10,10	5,60	59,92	3,36
10/90	168,00	7,06	2,89	8,10	4,20	40,93	1,72
RDX	168,00	4,87	0,34	6,00	2,90	6,98	0,20

$M_{ВВ}$ - количество ВВ; $M_{КВ}$ - количество кондензиран въглерод; $M_{НД}$ - количество синтезиран НД.

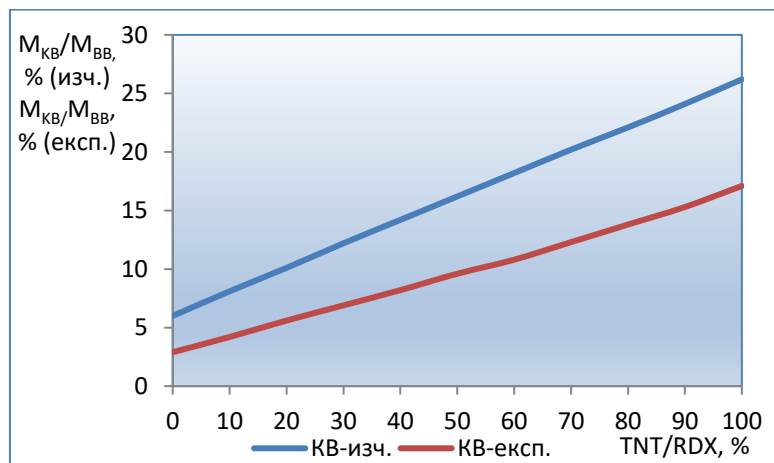
От таблицата се вижда, че промяната на съотношението между TNT и RDX във взривните смеси TNT/RDX води до съществена промяна както в добива на КВ, така и на количеството НД в него.

Тази зависимост има екстремален характер (фиг. 21), като максималният добив на НД се осъществява от зарядите, при които процентното съотношение TNT/RDX е 60/40.



Фиг. 21. Количество на синтезирания КВ и НД в зависимост от процентното съотношение в смесите TNT/RDX.

Непропорционално ниският добив на НД, при зарядите от чист RDX, може да се обясни със загубите при разширяването на ПД. В случая при чистия TNT, слабия синтез на НД е свързан с хистерезиса на неговото превръщане в условията на детонационната вълна.

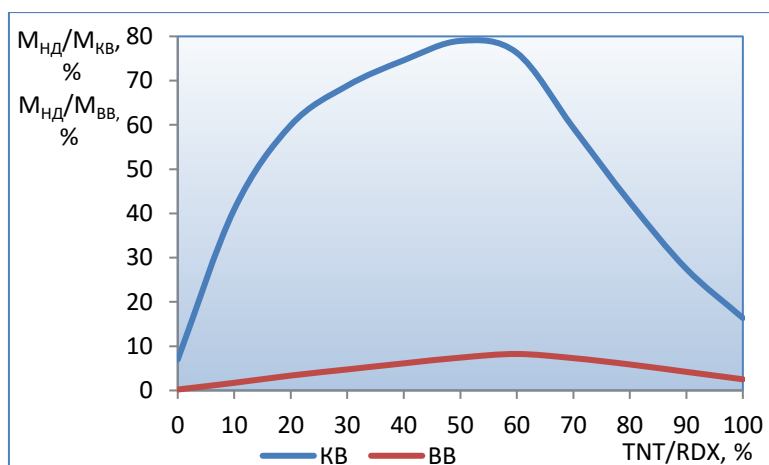


Фиг. 22. Изчислени и експериментални данни за КВ спрямо ВВ в зависимост от съотношението TNT/RDX.

Както се вижда от фиг. 22, количеството на образуващия се кондензиран въглерод е значително по-малко в сравнение с изчисленията, направени за плоскостта на С - J. Това свидетелства за протичането на вторични реакции с участието на свободния въглерод по време на разширяването на ПД и обяснява голямото съдържание на недиамантен въглерод в КП от различните състави TNT/RDX, въпреки техните високи термодинамични параметри в точката на Jouguet.

Значителна част от намаленото количество експериментално получен KB може да се обясни и с допълнителното образуване на въглеводороди, съгласно последните разбирания за протичането на взривната химична реакция [164]. При пълно превръщане, количеството на синтезирания НД би трябвало да съответства на продължението на праволинейния участък от кривата на фиг. 21.

На фиг. 23 е показано каква част от KB в продуктите от детонацията и самото BB се превръща в НД.



Фиг. 23. Степен на превръщане на KB и BB в НД, за различните смеси TNT/RDX.

НД получени чрез детонационен синтез, като материал притежават както сходство, така и значителни различия в свойствата спрямо диамантите получени посредством други методи на синтез.

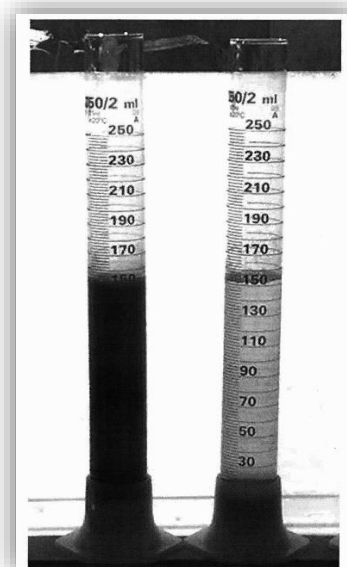
В този случай главните характеристики, определящи различията във физико - химичните свойства между ултрадисперсните материали и веществото в масивно състояние, се явяват: малкия размер на частиците, силно развитата повърхност на НД, структурните особености, голямата повърхностна енергия. Краткото време за въздействие на високи налягания и температури води до това, че свойствата на синтезираните нанодиаманти притежават свои особености още на етапа на синтезиране.

Условията на синтеза определят общите характеристики на НД, типични за ултрадисперсните материали и отличаващи ги както от природните диаманти, така и от диамантите получени чрез статичен синтез: дефектна кубична кристална структура, малък размер на областта на кохерентно разсейване, силно развита относителна повърхност, понижена пикнометрична плътност, високо съдържание на повърхностни функционални групи.

Така наречените нанофазани материали, към които принадлежи и НД, обект на настоящата разработка, се характеризират със среден размер на съставлящите ги частици от няколко до десетки nm. Частица с такива размери се състои от няколко хиляди атома и по свойства се явява междинно състояние между отделната молекула или атом и масивния материал. При тези размери се реализират необичайни, а често и уникални физико - химични и механични свойства.

За много приложения, от особено значение е способността на отделните частици да не се утаяват в суспензията, колкото е възможно по-продължително време. В този случай става дума за устойчивостта на суспензията.

Ултрадисперсните среди притежават излишна повърхностна енергия и поради това са термодинамично неустойчиви. Те могат да преминат в устойчиво състояние или за сметка на намаляването на повърхността (агрегация на частичките), или за сметка на намаляване на повърхностното напрежение.



Фиг. 24. Стабилизирана и нестабилизирана суспензия.

За деагрегиране на синтезирания НД, суспензията от НД и вода се подлага на неколkokратно замразяване с течен азот. При това от възникналото високо налягане

агрегатите се разрушават, след което пробата се подлага на обработка с мощен ултразвуков генератор в продължение на 20 min, при честота 23,3 KHz. По този начин стабилността на суспензията рязко се увеличава (фиг. 24).

Без третиране, суспензията се утаява след около 30 min (фиг. 24 - дясно), а обработката увеличава нейната стабилност за период повече от 6 месеца (фиг. 24 - ляво).

Изводи:

1. Резултатите от проведените взривни експерименти потвърждават теоретичните изследвания и заключения.

2. Реализиран е метод за синтез на НД от свободния въглерод на ВВ с отрицателен КБ, отделящ се при тяхната детонация .

3. Оптимизирани са условията на взривяване и параметрите на детонационния процес за получаване на максимално количество НД.

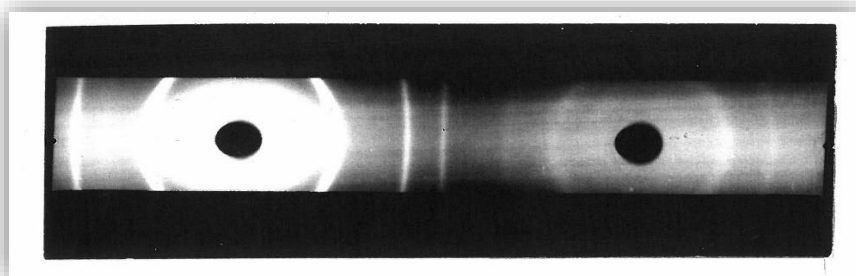
4. Установени са и обяснени известни различия между предварително изчислените параметри и получените експериментално данни.

5. Разработеният метод за деагрегиране на гроздовидните структури е напълно удовлетворителен.

Глава IV. Изследвания и анализи на получения чрез детонационен синтез НД

За охарактеризиране на синтезирания по взривен път НД и определяне на неговите основни параметри, са проведени редица изследвания и анализи [157].

Рентгено - дифракционното изследване на праховия материал е направено на рентгенов апарат "PHILIPS", като измерванията са осъществени чрез рентгенов дифрактометър и камера "Дебай - Шерер", при използване на $CuK\alpha$ - лъчение.

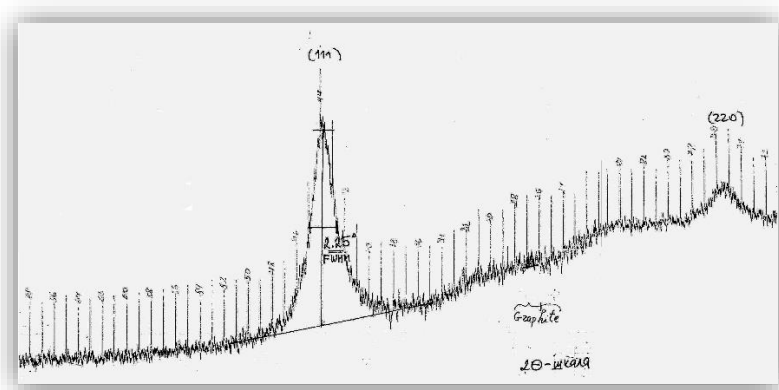


Фиг. 25. Дебаеграма на диамантен прахов материал, получена по капилярна метод в камера "Дебай - Шерер" чрез $CuK\alpha$ - лъчение.

Априори размера на кристалите може да бъде оценен на около или под 100 \AA (има се предвид без да е провеждан специален експеримент) (фиг. 25). Тази оценка следва от значителното разширение на дифракционните линии.

Рентгенофазовия анализ е извършен на прахов рентгенов дифрактометър "ДРОН - 3М", $\text{CuK}\alpha$ - лъчение, $\text{Ni}\beta$ - филтър, 40 KV/28 mA бленди 1/ 6/ 0.25 и двойка Солер (стандарт).

Приложената рентгенограма (фиг. 26) е заснета в ъглов интервал $20 - 86^\circ 2\theta$ и се характеризира с два размити рефлекса (111) и (220) на диаманта (PDF 6 - 675) и едно недобре оформено надфоново възвишение в областта от $27^\circ 2\theta$, където се очаква най-силния рефлекс (003) на графита.



Фиг. 26. Рентгенограма на НД.

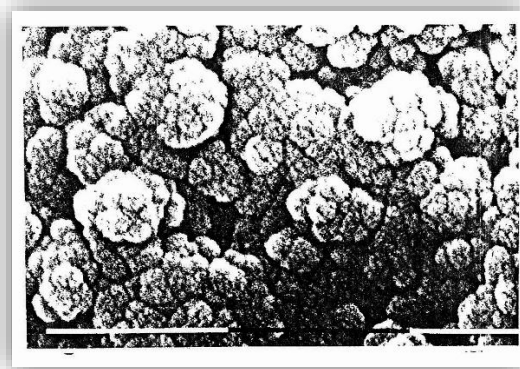
Размер на микрокристалити (областите на кохерентно разсейване, третиран като псевдокубове) се определя по приблизителната формула на Шерер от ширината на рефлекса измерена на полувисочината на профила (FWHM). За случая на диаманта с рефлекса (111) на $43.97^\circ 2\theta$ с $\text{CuK}\alpha$ - лъчение, размера на частиците се изчислява като $95.3/\text{FWHM} (\text{Å})$. За стойността $2.25^\circ 2\theta$ средния размер на кристалитите е 42 \AA .

Тези стойности имат стандартна грешка най-малко 10 % и са с висока достоверност, главно при съпоставяне на резултатите от няколко анализа, извършени при еднакви условия.

СЕМ изследването на диамантените проби е направено на сканиращ електронен микроскоп PHILIPS 515 SEM при ускоряващо напрежение 30 KV. Предварително отделни фрагменти от пробите са залепени върху метални държачи и покрити със злато, с помощта на система за катодно разпрашаване Edwards Sputter Coater S150B. Дебелината на златния слой е 100 \AA , което отговаря на минималната дебелина на проводящия слой, изключваща зареждане на пробите в електронен микроскоп и е

определена експериментално. Получените образи показват, че пробата е изградена от агрегати от различен йерархичен порядък:

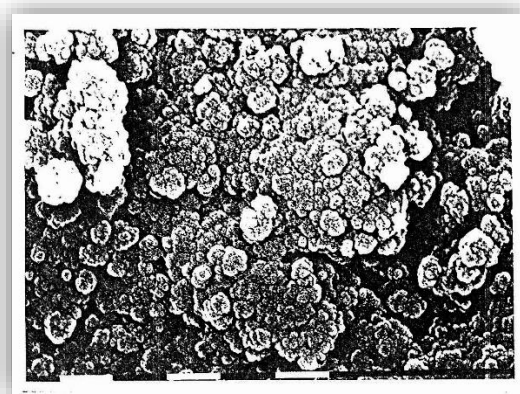
Макроагрегатите от първия подарък (I) - агрегати видими с просто око, са изградени от зърна (II) - видими през оптичен микроскоп, с размер 4 - 5 μm .



Фиг. 27. СЕМ, маркер - 1 μm .

Зърна (II) - агрегати от втория порядък се състоят от почти изометрични зърна (III), с размер 0.3 - 0.8 μm (фиг. 27).

Зърна (III) - агрегати от третия порядък са представени от частици (IV) с размер 50 - 150 nm (фиг. 28).

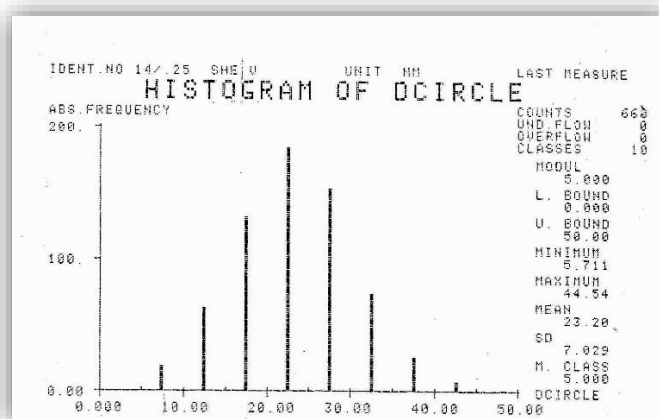


Фиг. 28. СЕМ, маркер - 1 μm .

Допълнителната компютърна обработка на получените образи позволи да се установи, че частиците (IV) всъщност се състоят от микрокристали (V) с размер 6 - 45 nm. За определяне на гранулометрията на микрокристалите е използван анализатор на образи Kontron SEM - 1PS Image Processing System. При обработка на получените при увеличение $80000\times$ и $100000\times$ образи са използвани стандартни програмни процедури за

подобряване на контраста като: филтрация, засилване на границите между зърната, нормализация, сегментация и т.н.

Получените след обработка образи показват, че частиците от тип (V) са почти изометрични. На фиг. 29 е показано разпределението на частиците от тип (V) по размер. За размерен параметър е избран диаметър на кръг, който има площ еквивалентна на тази за всяка отделна частица.



Фиг. 29. Разпределение на микрокристалите (V) по размер (nm).

Общ брой - 660, Минимален размер - 5,711 nm, Максимален размер - 44,54 nm

Анализите на НД проби са извършени на атомно - абсорбционен спектрометър AA 500 GF и са показани в табл. 14.

Табл. 14. Съдържание на остатъчни примеси в НД проби.

№ по ред	Наименование на показателя	Примеси, %
1	Външен вид	Светлосив прах
2	Съдържание на желязо (Fe)	0,14
3	Съдържание на мед (Cu)	0,004
4	Съдържание на хром (Cr)	0,06
5	Съдържание на цинк (Zn)	0,04
6	Съдържание на калий (K)	0,04

Изводи:

1. Изследванията и анализите на пробите категорично доказват, че детонационно синтезираният материал е наноразмерен диамант.
2. Определени са основните характеристики на НД.
3. Определени са специфичните примеси за конкретните условия на детонационен синтез в ограничено затворено пространство.

Глава V. Приложение на детонационно синтезирания НД в материали за космически експерименти

Изучаване влиянието на космическите условия върху различни материали доведе до разработване и използване на нови материали, получени в хода на изпълнение на космически програми както на Земята така и в Космоса. Те трябва да издържат и функционират в тези нестандартни условия (висок вакуум, големи температурни колебания, космическа радиация, механичен стрес: ускорение, вибрации и т.н.).

Изискванията към сплавите стават все по-големи. Едно от условията е те да са леки, твърди и устойчиви. Поради тази причина целта е получаване на нов композиционен материал на базата на алуминий, който да бъде лек, но същевременно с висока твърдост, висока плътност и топлинна устойчивост, за нуждите на космическата техника. Тъй като сплавта ще функционира при екстремни условия в съвременните самолетни конструкции и космическа техника, особено перспективно се оказва нейното допълнително уякчаване с наноразмерни диамантени частици и други добавки, като волфрам [158].

Това доведе до създаването на нов материал, който комбинира висок модул на еластичност, устойчивост на топлина, устойчивост на износване, ниска плътност и други свойства [159]. Изходната сплав е В95 с количествена добавка на НД и волфрам.

Процентните добавки за W и НД са уточнени в резултат на собствени изследвания от експеримент „ВОАЛ” и в рамките на Договор 412 / 87 с МОНТ.

Условията в открития космос съществено се различават от тези на земната повърхност: микрогравитация, широк работен температурен диапазон от -120°C до $+150^{\circ}\text{C}$, космическа радиация, която се изменя бързо по количество и вид, по дължината на орбитата на космическата станция, в зависимост от координатите, геофизичните и хелиофизичните условия. Източниците на йонизираща радиация са: галактичните космични лъчи, високоенергийната компонента на слънчевите космични лъчи, слънчевите енергийни частици и радиационните пояси на Земята, и в по-малка степен отразените неутрони и протони, разсеяни от земната атмосфера.

Тези условия е много трудно да бъдат имитирани в наземни условия, поради което изследването на материали е необходимо и възможно да се извърши в реални условия на открития космос.

За реализацията на такива изследвания е разработена специална програма и методика за провеждане на технологични експерименти на борда на Руския Сегмент на Международната Космическа Станция, в състава на Плазмено - Вълновия Комплекс на космическия експеримент „ОБСТАНОВКА“ [160, 161]. Планираните за изследване образци от различни материали са разположени в специално конструиран блок, наречен блок ДП - ПМ, монтиран от външната страна на руския сегмент на МКС.

Във вътрешността на контейнера са разположени 10 бр. цилиндрични епруветки, изработени от алуминиева сплав В95 с количествена добавка на НД и W.



Фиг. 30. Блок ДП - ПМ.

Блокът ДП - ПМ (фиг. 30) е разработен и изработен в Института за Космически Изследвания и Технологии при Българска Академия на Науките в рамките на програма за научно сътрудничество в областта на космическите изследвания, между БАН и РАН. Конкретната реализация е на базата на Договор № 837 с Ракетно - космическата корпорация „Енергия“ по темата „МКС - Наука“ на Руската космическа агенция.

Летателният образец на блок ДП - ПМ бе качен на борда на МКС (фиг. 31), където престоя две години и четири месеца.

След завръщането на Земята, експерименталните образци са подложени на редица изследвания и анализи [162], за да се установят настъпилите промени в тях спрямо референтните образци, съхранявани при земни условия [163].



**Фиг. 31. Монтираният блок ДП - ПМ, ПВК1 върху
повърхността на МКС - реална снимка направена на орбита**

От снетите посредством атомно силова микроскопия изображения се вижда, че е постигнато добро разпределение на частиците в композита. Големите агломерати са сравнително малко, с размери $\sim 300 \times 70$ nm, като останалите наночастици са равномерно разпределени в обема на пробното тяло.

Изводи:

1. Разработен е и реализиран нов конструкционен материал на основата на алуминиева сплав В95, модифицирана с НД.
2. Образци от новия материал са подложени на въздействието на реални космически условия на борда на Международната Космическа Станция, в рамките на експеримент „ОБСТАНОВКА”.
3. След престой в открития космос от 2 години и 4 месеца, ЛО и РО са изследвани за настъпилите промени в структурните и физико - механичните им характеристики, вследствие влиянието на космическата радиация и температурните колебания.
4. Резултатите ще позволят да се направи оценка на възможностите за използване на композитният материал за изработване на корпуси и детайли на уреди и апарати, както за изследване на космическото пространство, така и за приложения в наземни условия.

Приноси на дисертационния труд

Научни приноси

1. Създаден е взривен метод и лабораторна установка за синтез на НД от свободния въглерод на мощни ВВ с отрицателен КБ.
2. Определени са основните зависимости между различните фактори, влияещи върху синтеза на НД.
3. Получени са експериментални резултати, показващи количествени и качествени оценки на синтезирания НД.
4. Създаден е метод за деагрегация на гроздовидните структури НД по нехимичен път, чрез неколккратно замразяване с течен азот и последваща обработка с мощен ултразвуков дезинтегратор.

Научно - приложни приноси

1. НД е приложен като модификатор на алуминиева сплав В 95, с цел получаване на нов композиционен материал, обект на космическия експеримент „ОБСТАНОВКА“, проведен на Международната Космическа Станция.
2. Настоящата разработка дава възможност да бъде оценена перспективността на множество ВВ за тяхното евентуално използване за детонационен синтез на НД.
3. Детонационно синтезираният НД, в качеството си на нанофазен материал, със своите уникални свойства предлага ефективно решаване на голям брой технически задачи и приложения.

Списък на авторски публикации по темата

1. Марков Л., Синтез на наноразмерни диаманти с използване енергията на взрива, 9^{та} научна конференция с международно участие SES 2013, София, 2013.
2. Марков Л., Детонационен синтез на ултрадисперсен диамант и деагрегацията му, Годишна научна конференция, Военна академия „Г. С. Раковски, София, 2010.
3. Марков Л., Бузекова - Пенкова А., Взривно синтезиран наноразмерен диамант, приложен във високояка алуминиева сплав за целите на космическия експеримент „ОБСТАНОВКА“, проведен на международната космическа станция, 10^{та} научна конференция с международно участие SES 2014, София, 2014.

Библиография към автореферата

- [9] New Diamond, Abstracts of Conference reports, First Int. Conf. on the New Diamond Science and Technology, Tokyo, Oct. 1988, P. 80.
- [10] Gust W.H., Young D.A., High Pressure Science and Technology. Proc. 6-th AIRAPT Conf., Boulder, Colorado, 1977, Ed. Zimmerhouse K.D., Plenum Press, New York, 1979.
- [11] Morris D.G., An Investigation of the Shock - Induced Transformation of Graphite to Diamond, J. Appl. Phys., 1980, Vol. 51, № 4, P. 2059 - 2065.
- [20] Bergmann O.R., Explosive Bonded Metals and Shock Synthesized Polycrystalline Diamonds, Report, E.J. Du Pont de Nemours Co. Inc. Prtrochemical Dept., Explosives Products Division, Delaware.
- [24] Ададулов Г.А., Бреусов О.Н. и др., В кн. Физика импульсных давлений, Под ред. Бацанова С.С., вып. 44 (74), М., 1979.
- [31] Боримчук Н.И., Курдюмов А.В., Ярош В.В., V Всес. совещание по детонации, Красноярск, 1991, Сб. Докладов, Т. 1, с. 43.
- [65] Богатырева Г.П., Гвяздовская В.Л., Определение пикнометрической плотности алмазных порошков, Сверхтвердые материалы, 1988, N2, с. 35-37.
- [66] Thomas J.M., Adsorbability of diamond surfaces, The properties of Diamond, Acad. Press., 1979, P. 211 - 214.
- [83] Bundy F.P. Konikl. Nederl., Academie van Wetenschappen, Proceedings, Ser. B, 1969, V. 72, № 5, P. 302 - 316.
- [84] Bundy F. P. Proc., XI-th AIRAPT Inter. Conf., Kiev, Naukova Dumka, 1988, V.1, P. 326 - 336.
- [90] Van Thiel M., Ree F.H., Properties of carbon clusters in TNT detonation products graphite-diamond transition, J. Appl. Phys., 1987, Vol. 62, № 5, P. 1761 - 1767.
- [111] Даниленко В.В., ФГВ, 2005, 41, № 4, с. 110 - 116.
- [112] J.A. Viecelli and F.H. Ree., J. of Appl. Phys. - 2000. N 2, P. 683.
- [113] J.A. Viecelli, S. Bastea, J.N. Glosli and F.H. Ree., J. of Chem. Phys. 2001, N 6, P. 2730 - 2736.
- [115] Даниленко В.В., Сверхтв. материалы, 2006, № 5, с. 9 - 24.
- [118] Баум Ф.А., Станюкович К.П., Шехтер Б.И., Физика взрыва, М., Изд-во физматлит, 1975.
- [126] Баум Ф.А., Станюкович К.П., Шехтер Б.И., Физика взрыва, М., Из-во физ-мат. лит., 1975.

- [127] Зельдович Я.Б., Компанеец А.С., Теория детонации, М., Гостехтеоретиздат, 1955.
- [138] Физика взрыва., Баум Ф.А., Орленко Л.П., Станюкович К.П. и др., М., Наука, 1975.
- [140] Mader C. L., Numerical modeling of detonation, University of California, Press, 1979.
- [141] Шведов К.К., О регистрации параметров Чепмена - Жуге при детонации конденсированных ВВ, ФГВ, 1987, т. 23, № 4, с. 94.
- [142] V.M.Dabratz., LLNL explosives handbook properties of chemical explosives and explosive simulants. LLNL, UCRL - 52999, 1981.
- [143] Bundy F.P., Direct conversion of graphite at very high pressure, J. Chem. Phys., 1963, V.38, № 3, P. 631.
- [144] Пятернев С.В., Першин С.В., Дремин А.Н., Зависимость давления ударно-инициированного превращения графит - алмаз от начальной плотности графита и линия гистерезиса данного превращения, ФГВ, 1986, т. 22, № 6, с. 125.
- [145] Лобойко Б.Г., Любятинский С.Н., ФГВ, 2000, № 61, с.45- 64.
- [147] Альтшулер Л.В., Доронин Г.С., Жученко В.С., ФГВ, 1989, № 2, с. 84.
- [148] Любятинский С.Н., Воробей В.А., V Всес. совещание по детонации, Красноярск, 1991, Сб. докладов, т.2, с. 39.
- [149] Марков Л., Детонационен синтез на ултрадисперсен диамант и деагрегацията му, Годишна научна конференция, Военна академия „Г. С. Раковски, София, 6 - 7 Април, 2010.
- [157] Марков Л., Синтез на наноразмерни диаманти с използване енергията на взрива, 9^{та} научна конференция с международно участие SES 2013, София, 2013.
- [158] Бузекова - Пенкова А., А. Митева, Уякчаващи добавки в композиционни материали на алуминиева основа, Десета юбилейна научна конференция с международно участие „Космос, екология, сигурност” SES 2014, стр. 484 - 488.
- [159] Марков Л., Бузекова - Пенкова А., Взривно синтезиран наноразмерен диамант, приложен във високояка алуминиева сплав за целите на космическия експеримент „ОБСТАНОВКА“, проведен на международната космическа станция, 10^{та} научна конференция с международно участие SES 2014, София, 2014.
- [160] Бузекова - Пенкова Анна, Програма и методика за провеждане на експеримент за изследване влиянието на открития космос върху материали на основата на дисперсноуякчена алуминиева сплав, Осма научна конференция с международно

участие “Космос, екология, сигурност”, SES 2012, София, България, 4 - 6 Декември 2012 г., стр. 280 - 283, ISSN 1313 - 3888.

[161] Бузекова - Пенкова А., Методика на снемане на блок ДП-ПМ от борда на МКС и програма за последващи наземни изпитания, „Космос, екология, сигурност” SES 2015, стр. 397 - 402.

[162] Бузекова - Пенкова Анна, Механични свойства на модифицирана алуминиева сплав - В95, Десета научна конференция с международно участие “Космос, екология, сигурност”, SES 2013, стр. 479 - 483.

[163] Bouzekova - Penkova A., Korneli Grigorov, Maria Datcheva, Cicero Alves Cunha, Influence of the outer space on nanohardness properties of Al - based alloy, Списание “Доклади на БАН”, том 69, № 10, 2016.

[164] Камбурова Г., Нов характер на формулата за протичане на взривната химична реакция, Годишник на МГУ, том 49 св. II, София, 2006 г.